

50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS IV

FASCICULI 3—4

SZEGED, HUNGARIA

1958



Redigit
ÁGOSTON BUDÓ

Edit
Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis

Editionem curant
J. DOMBI, J. GYULAI et R. HORVAI

Nota
Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti
BUDÓ ÁGOSTON

Kiadja
a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Technikai szerkesztők
DOMBI J., GYULAI J. és HORVAI R.

Kiadványunk rövidítése:
Acta Phys. et Chem. Szeged

ON STRUCTURE OF MAGNETIC FIELD OF THE SUN

By I. K. CSADA

Institute of Theoretical Physics, The University, Szeged

(Received September 25, 1958)

The form of polar rays will be discussed based on the coronal photographs made by the expeditions of solar eclipses from 1896 to 1954. It is assumed that the polar rays coincide with the lines of force of the general magnetic field. The ratio of the coefficients of the second and the first terms, respectively, is determined for the vector potential represented in a series of Legendre-functions. An analysis of periods suggests that the ratio changes with a period of 22,85 years, which we may regard as a variation parallel to the solar magnetic cycle.

§ 1. Introduction

The highly ionized gases of the solar corona may be arranged by a very weak magnetic field so far that tubes of different electron densities can occur. These tubes are observed in time of total eclipses as beautiful light rays in the polar areas. Some theoretical investigations conclude that these polar rays coincide with the lines of force of the magnetic field. In the following this assumption will be accepted.

The solar magnetograms show that the magnetic field of the Sun has random character. In the polar areas effects can be observed showing a magnetic field of definite orientation. As a matter of fact it can be supposed that the solar magnetic field has a component of *permanent character* and that of *random character*. The average of actual field defines a permanent field *i. e.* the *general field*. The lines of force of the actual field show stochastic oscillations and their mean form gives the lines of force of the general field. The polar rays observed correspond to the actual field and the lines of force of the general field will be defined by the mean form of the polar rays. We may assume that the structure of the general magnetic field may be deduced on the basis of the analysis of the form of the polar rays.

§ 2. General magnetic field

Let us consider a system of polar rays traced from a coronal photograph. A system of straight lines can be constructed in such a way that the lines coincide so accurately as it is possible with the tangent of the polar rays at the solar surface. The meeting point of the system of straight lines will be excentrically placed between the centre and the pole,

Denoting the displacement of the meeting point from the centre by q , the formula

$$q/r_{\odot} = \frac{\sin \alpha}{\sin (\alpha + \vartheta)} \quad (1)$$

can be obtained, where α denotes the angle between the radius and the tangent of the polar rays at the solar surface and ϑ is the polar distance of the radius.

Values of q/r_{\odot} determined from the corona, observed in course of the eclipses of 1900, 1901 and 1941, were published by VAN DE HULST [1] and are summarized in Table I.

It will be deduced q/r_{\odot} for the magnetic field represented by the vector potential

$$\mathfrak{A}_{\varphi} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{h_n P_n^{(1)}(\vartheta)}{r^{n+1}} \quad (2)$$

Table I

q/r_{\odot}	Year
0.70	1900
0.65	1901
0.56	1941

where h_n denote arbitrary coefficients, $P_n^{(1)}$ the associated LEGENDRE functions as well as r the distance from the solar centre.

First of all we have to calculate α . It can be easily proved that

$$\operatorname{tg} \alpha = r \frac{d\vartheta}{dr}, \quad (3)$$

where the derivative $d\vartheta/dr$ from the equation of the lines of force

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{h_n P_n^{(1)} \sin \vartheta}{r^n} = \text{const.}$$

can be deduced. Owing some recurrence formulae¹ for the LEGENDRE-functions we obtain

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\sum \frac{n h_n}{r^n} P_n^{(1)}}{\sum \frac{n(n+1) h_n}{r^n} P_n} \quad (4)$$

Substituting (4) into (1) we may write

$$q/r_{\odot} = \frac{\sum \frac{n h_n}{r^n} P_n^{(1)}}{\sum \frac{n h_n}{r^n} P_{n+1}^{(1)}}.$$

In the case of a dipole ($n=1$) the ratio q/r_{\odot} reduces to the simple form

$$q/r_{\odot} = \frac{1}{3 \cos \vartheta},$$

¹ In these deductions and in the following ones the recurrence formulae have been used:

$$\begin{aligned} (2n+1) P_n^{(1)} \sin \vartheta &= n(n+1) (P_{n-1} - P_{n+1}), & (2n+1) P_n \cos \vartheta &= n P_{n-1} - (n+1) P_{n+1} \\ (2n+1) P_n \sin \vartheta &= - (P_{n-1}^{(1)} - P_{n+1}^{(1)}), & (2n+1) P_n^{(1)} \cos \vartheta &= (n+1) P_{n-1}^{(1)} - n P_{n+1}^{(1)} \end{aligned}$$

and when ϑ is small we have

$$x/r_{\odot} = 0,33.$$

Comparing this value with the data given in Table I, it can be undoubtedly seen that the solar magnetic field is not represented by a simple dipole.

Let us try to interpret the solar magnetic field taking the second ($n=2$) or the third ($n=3$) terms of the series (2) into account. The second term corresponds to a quadrupole which has equal polarity at the two poles and therefore it could not be called into play.

The next term of (2) corresponds to an octupole. This three-order pole has a family of lines of force resembling a six-petal rosette. It has opposite polarity at the two poles but the polarity changes in each hemisphere near the equator. Calculating q/r_{\odot} for this field we get near the poles

$$q/r_{\odot} = 0,60.$$

It appears as a very important fact that this term is nearly equal to the value of q/r_{\odot} derived from observations. There exist, however, small deviations which cannot be explained only by one-term potential. Therefore we shall use two terms of the series (2), notably the first and the third terms, as follows:

$$\mathfrak{A}_{\varphi} = h_1 \frac{P_1^{(1)}}{r^2} + h_3 \frac{P_3^{(1)}}{r^4}. \quad (6)$$

Owing to this representation near the polar areas we have

$$q/r_{\odot} = \frac{36+k}{60+3k},$$

where

$$k = \frac{2r_{\odot}^2 h_1}{h_3}$$

is a parameter running over all numbers between $-\infty$ and $+\infty$. Its value has to

be chosen in such a way that the calculated ratio of h_3/h_1 should be in agreement with the observed value. The numerical results are summarized in Table II.

The method presented above has, however, the disadvantage that it would be very difficult to estimate its range of approximation. Therefore in the next paragraph there will be proposed a more exact method for determination of these parameters.

§ 3. Determination of h_3/h_1

The determination of the characteristics of the solar magnetic field discussed in the previous paragraph can be applied only in the neighbourhood of the poles. The accuracy of the determination of the meeting point of the straight lines is limited by the fact that the meeting point of the tangents of

Table II

k	$h_3/h_1 r_{\odot}^2$	Year
-5,45	-0,37	1900
-2,53	-0,79	1901
3,52	0,57	1941

the magnetic lines being farther off the poles do not exactly coincide with that of the tangents of magnetic lines which are in the neighbourhood of the poles. As a matter of fact the determination of the ratio h_3/h_1 depends on the polar distance of the magnetic lines used in the method. To avoid this difficulty in the following an other method will be suggested to calculate the ratio h_3/h_1 having no systematic errors of this kind.

The equation of magnetic lines taking only dipole and octupole terms into account by the help of the transformation

$$r = r_{\odot} \left(\frac{36}{7k} \right)^{1/2} x$$

can be put into the following typical forms

$$\frac{1}{x} (P_0 - P_2) + \frac{1}{x^3} (P_2 - P_4) = C', \quad (7a)$$

$$\frac{1}{x} (P_0 - P_2) - \frac{1}{x^3} (P_2 - P_4) = C'', \quad (7b)$$

where C' and C'' are new parameters.

This transformation corresponds to a linear enlargement reducing the parameters C and h_3/h_1 of the equation (6) to C' and C'' , respectively, for the two independent family of (7a) and (7b). All trajectories represented by the variations of the parameters of the superposed dipole and octupole fields correspond to different enlargement of (7a) and (7b), respectively. The Figures 1 and 2 show the diagrams in the cases when h_1 and h_3 have the same and opposite signs, respectively. In order to determine the ratio h_3/h_1 one has to estimate the best coincidence between the trajectories and the polar rays. This can be carried out practically in such a way that we project the magnified picture of (7a) and (7b), respectively, to the drawing of the corona and read the scale.

A simple treatment shows us that coincidence takes place only at the family (7a) and $h_3/h_1 > 0$. These results seem to be at first moment in contradiction with VAN DE HULST's remark on the structure of the polar rays;

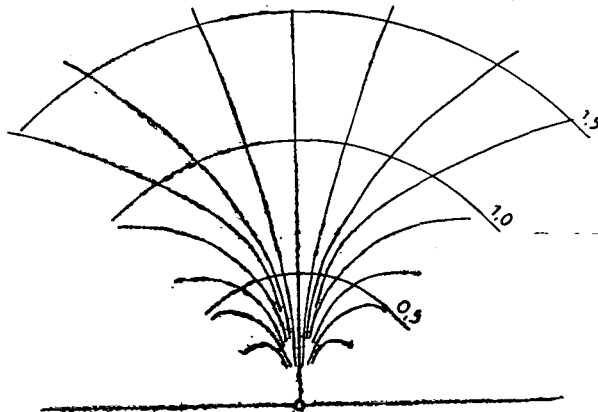


Fig. 1

namely the ratio h_3/h_1 , introduced in the previous paragraph corresponding with his data in the years 1900 as well as 1901, is negative. This contradiction proves rather the large systematic error of the method discussed above than the unacceptability of the present one.

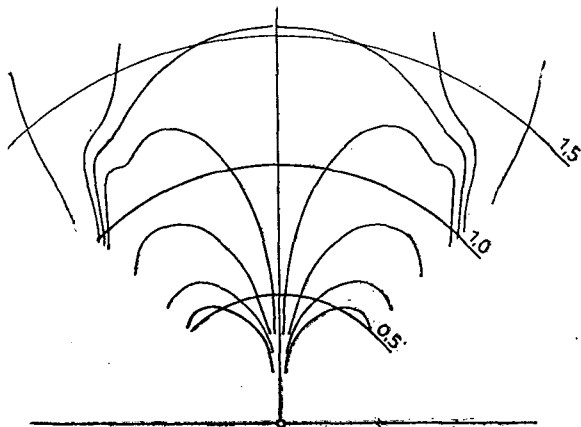


Fig. 2

Naturally the present method has a systematic error too. But, it can be easily estimated and can be proved that this systematic error does not cover the observed effect itself. To determine the systematic error of the present method one has to take into account that the trajectories discussed may coincide only with the rays starting from the apparent solar limb. In projection one observes, however, rays which arise from the solar surface before and behind the limb, respectively. Their projected form can be determined by the transformation $r' = r/\sqrt{1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi}$; $r' \sin \vartheta' = r \sin \vartheta \sin \varphi$; $r' \cos \vartheta' = r \cos \vartheta$.

In course of the determination of the coincidence between the trajectories and the polar rays it is impossible to distinguish the polar rays starting at the limb from the other ones; this means that the scale of enlargement may have an error varying along the polar ray considered. This variation depends on the polar distance ϑ . However, this variation depending on ϑ can be neglected taking only rays in the neighbourhood of the pole into account. As matter stands, it is sufficient to estimate the error of enlargement at the starting point of the polar rays. One can easily see that in the case of a starting point with the polar co-ordinates r and ϑ the magnitude of enlargement is $r/\sqrt{1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi}$ instead of r . Denoting the affected values of h_3/h_1 by $[h_3/h_1]$, the relation between the real and affected values of h_3/h_1 can be given in the form

$$\left[\frac{h_3}{h_1} \right] = \frac{h_3}{h_1} (1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi)$$

and for the deviation

$$\delta = \left[\frac{h_3}{h_1} \right] - \frac{h_3}{h_1} = -\frac{h_3}{h_1} \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi$$

can be obtained. Owing to the fact that the starting points of the polar rays cover, on the solar surface, an area determined by the polar distance of $\vartheta = 30^\circ$, the mean value of the deviation can be given by

$$\bar{\delta} = -\frac{h_3}{h_1} \frac{\int_0^{30^\circ} \int_0^\pi \sin^3 \vartheta \cos^2 \varphi d\vartheta d\varphi}{\int_0^{30^\circ} \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta d\varphi} = -0,065 \frac{h_3}{h_1}.$$

In order to eliminate the systematic error $\bar{\delta}$ the observed value of $[h_3/h_1]$ has to be multiplied by a coefficient of $1/(1-0,065) = 1,070$.

§ 4. Observational material

Corona photographs have been collected since the eclipse of 1896 and have been selected merely that of minimum activity, because polar rays are observed only at this phase. All the pictures have been prepared by drawing lines to represent the polar rays and so 18 drawings are possessed including the eclipse of 1954. In some papers schemata of the coronal structure resembling our drawings have been found and these were directly used (see Fig. 3).

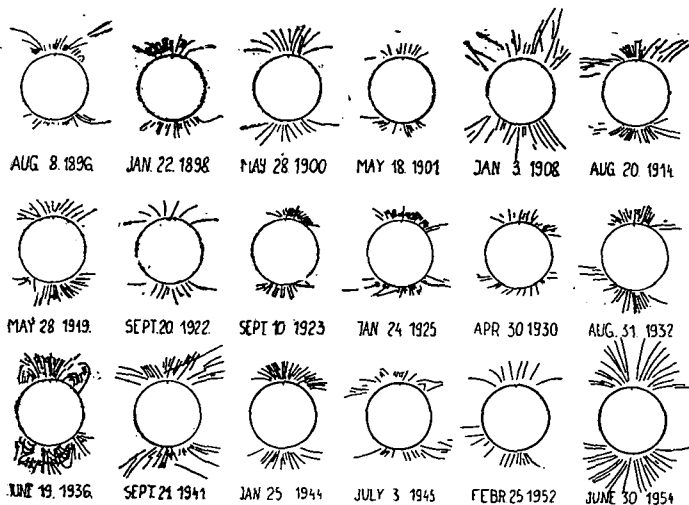


Fig. 3

To eliminate the personal uncertainty of the estimation of the scale three persons have independently determined the enlargement at which the greatest number of polar rays coincide with the trajectories.

These collections are summarized in Table III. In the first column the dates of eclipses are given, in the second the scales of enlargement as well as mean enlargements, finally the third contains references and the type of picture published (photo or drawing).

Table III

Date	Scale of enlargement				Letterly references	
	1	2	3	mean		
1896, Aug. 8.	1,18	0,91	0,99	1,027	St. I. 19, 61	d.
1898, Jan. 22.	1,10	0,88	1,08	1,020	" 62	d.
1900, May 28.	1,05	0,94	0,96	0,983	Sm. I. 1904	ph.
1901, May 18.	1,04	0,96	1,23	1,077	Pop. Astr. No. 91,	ph.
1908, Jan. 3.	0,75	0,88	1,10	0,910	St. I. 19, 75	d.
1914, Aug. 20.	0,98	0,76	0,98	0,907	" 78	d.
1919, May 28.	1,02	1,06	1,36	1,207	Obs. 17, 405	ph.
1922, Sept. 20.	1,10	1,10	0,92	1,040	Pop. Astr. 31, 144	ph.
1923, Sept. 10.	0,96	0,80	0,98	0,910	" 629	ph.
1925, Jan. 24.	1,00	0,89	1,28	1,057	St. I. 19, 79	d.
1930, Apr. 28.	1,00	1,19	1,19	1,127	Pop. Astr. 39, 241	ph.
1932, Aug. 31.	1,10	1,00	0,95	1,017	P. A. S. P. 44, 341	ph.
1936, June 19.	0,85	0,89	0,65	0,797	St. I. 19, 32	d.
1941, Sept. 21.	1,20	0,85	1,40	1,150	" 42	d.
1944, Jan. 25.	1,13	1,12	1,20	1,150	Sky and Tel. 3, 7	ph.
1945, July 3.	1,24	0,99	1,19	1,137	St. I. 19, 92	d.
1952, Febr. 25.	1,56	0,86	1,00	1,140	Sky and Tel. 12, 8.	ph.
1954, June 30.	1,12	0,85	1,15	1,030	As. J. 32, 4.	b.

Notes: St. I. = Trudi Astronomicheskogo Instituta in P. K. Sternberga Tom. 19 (Bogoslevska: Structura Solnechnoi Koroni) Sm. I. = S. P. Langley, The 1900 Solar Eclipse Expedition of the Astronomical Observatory of the Smithsonian Institution.

§ 5. The structure of the magnetic field

Let us take the mean value of the scales summarized in Table III. We get

$$r_{\odot} = r_{\odot} \left(\frac{36}{7k} \right)^{1/2} 1,038, \quad \frac{1}{k} = 0,722;$$

and eliminating the systematic error we obtain

$$\frac{h_3}{h_1} = 0,361 \times 1,070 r_{\odot}^2 = 0,386 r_{\odot}^2.$$

Then the vector potential of the external field has the form

$$\mathfrak{A}_{\varphi} = h_1' \left(\frac{P_1^{(1)}}{r^2} + 0,386 r_{\odot}^2 \frac{P_3^{(1)}}{r^4} \right).$$

The magnetic field represented by this vector potential differs from the dipole field near the solar surface. In consequence of the second term the polarity changes in the equatorial areas opposite compared to the polarity at the poles of the same hemisphere. The second term vanishes very quickly with the increasing distance and the dipole becomes dominant of the two terms.

§ 6. Expected variation of the magnetic field

The above discussion appears as useful for analyzing a probable variation of the solar magnetic field. Before explaining this problem let us estimate the error of this method.

It was mentioned before that the local magnetic fluctuations are superposed on the solar permanent field. One can generally suppose that these fluctuations affect the orientation of the magnetic axis and the ratio h_3/h_1 . Based on the suggested method, however, only the ratio h_3/h_1 can be determined because the estimation of the position of the axis is practically uncertain, namely, coincidence of acceptable accuracy can be estimated also in the case when a small deviation exists.

This random variation in position of the magnetic axis is, however, very small therefore it does not essentially affect the determination h_3/h_1 . As a matter of fact the variation of the axis in inclination — even the annual one — can be neglected without running the risk of systematic errors. Owing to the above consideration the actual variation of the magnetic field observed consists of a periodical fluctuation superposing on a steady random fluctuation, where the periodical fluctuation is a stochastic one which is synchronous to the solar magnetic cycle. Let us approximate this periodical fluctuation by the following function:

$$[h_3/h_1] = 0,361 + A_0 + A_1 \cos \frac{2\pi}{T} t + A_2 \cos \frac{2\pi}{T} t. \quad (8)$$

The coefficients A_0 , A_1 , A_2 can be determined by the method of least squares but the existence of the magnetic period T has to be verified. Unfortunately

Table IV

T	A_0	A_1	A_2	δ
22,0	0,00983	—0,0373	—0,0410	0,1802
22,2	0,0110	—0,0415	—0,0398	0,1793
22,4	0,0121	—0,0455	—0,0362	0,1785
22,6	0,0132	—0,0492	—0,0328	0,1778
22,8	0,0171	—0,0562	—0,0384	0,1724
23,0	0,0152	—0,552	—0,0245	0,1766
∞	0,00	—	—	0,2043

the method of the least squares does not give simple schemata for calculation of this kind. Therefore, we have calculated the standard-deviation for several periods, choosing the most probable one. The coefficients as well as the standard-deviations of $[h_3/h_1]$ (δ) are summarized in Table IV.

It can be immediately noted that the most probable period is between 22,8 and 23,0. For the period as well as for the coefficients the values

$$T = 22,85 \quad A_0 = 0,0188 \quad A_1 = -0,0595 \quad A_2 = -0,0585$$

can be graphically obtained (see Fig. 4.) and finally taking of the correction of the systematic error into account we have

$$h_2/h_1 = r_\odot^2 \left[0,407 - 0,0742 \cos \left(\frac{2\pi}{22,85} t - 2,22 \right) \right].$$

The period 22,85 seems to be in relatively good agreement with the double of the solar cycle derived from the spot activity. Based on the agreement between periodicities it would be difficult to draw any further conclusions and to establish connections between the two phenomena. Difficulties may be summarized as follows:

Owing to the mean values of the period of spot activity, for the years 1900—1954, the minimum activities are expected on the years $1902,46 + 10,43 n$ ($n=0, 1, 2, \dots$). One may note that the minimum spot activities coincide with the maximal elongation of h_3/h_1 in the years 1902 and 1913. It cannot, however, be drawn any conclusion, from this coincidence because in consequence of deviation between these periods in 1954 the maximum spot activity coincided with the maximal elongation. It would be

difficult to explain the reason for this large displacement of phases, namely, the standard-deviation and the amplitude of h_2/h_1 have the same order of magnitude. As matters stand a further analysis of this problem — based on the present observational materials — should be meaningless. Nevertheless, we may conclude — taking into account our consideration at the beginning of this paragraph — that the existence of the period of the maximal elongation of h_3/h_1 is verified.

* * *

The author wishes to thank Professor M. N. GNEVISHEV for reading the manuscript and for the helpful suggestions corresponding to § 3.

References

- [1] Hulst, H. C. Van de: B. A. N. 11, 150 (1950).

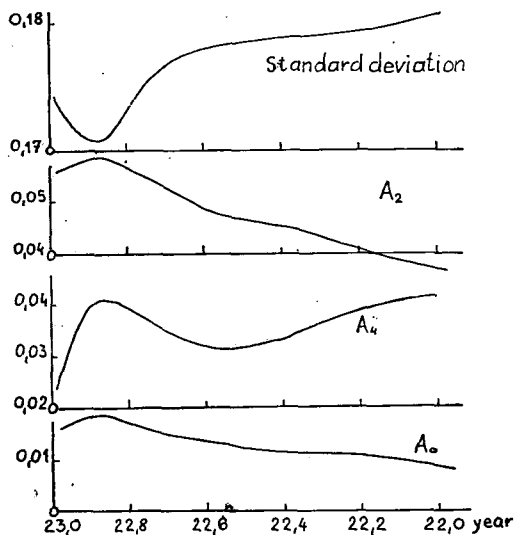


Fig. 4

BEMERKUNGEN ZUR FRAGE DER FLUORESZENZPOLARISATION

Von A. BUDÓ und I. KETSKEMÉTY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. September 1958)

Es wird eine von WAWILOW veröffentlichte empirische Methode der Bestimmung des wahren (durch die Sekundärfluoreszenz nicht beeinflussten) Polarisationsgrades kritisch behandelt. Wegen einiger Schwächen dieser Methode wird die rechnerische Berücksichtigung der depolarisierenden Wirkung der Sekundärfluoreszenz empfohlen.

Der unmittelbar gemessene Polarisationsgrad p' der Fluoreszenz ist im allgemeinen kleiner als der wahre Polarisationsgrad p . Diese depolarisierende Wirkung der durch das primäre Fluoreszenzlicht erzeugten Sekundärfluoreszenz erklärt sich dadurch, daß p' mit der Intensität I_1 bzw. I_2 und dem Polarisationsgrad p_1 bzw. p_2 des zur Beobachtung gelangenden primären bzw. sekundären Fluoreszenzlichtes durch die Beziehung

$$p' = \frac{I_1 p_1 + I_2 p_2}{I_1 + I_2} \quad (1)$$

zusammenhängt und es ist stets $|p_2| \leq |p_1|$. (Der Einfluß der tertiären, quaternären, usw. Fluoreszenz wurde in (1) vernachlässigt.) Ist das Erregungslicht linear polarisiert und liegen Erregungs- und Beobachtungsrichtung parallel zueinander, so gilt $p_1 = p$, und daher nähert sich p' zu p , wenn man I_2/I_1 durch Verminderung der Schichtdicke der Lösung gegen Null konvergieren läßt. Unter Anwendung sehr dünner Schichtdicken kann aber der wahre Polarisationsgrad — infolge der geringen Intensität des Fluoreszenzlichtes — nur mit einem erheblichen Fehler bestimmt werden, und deswegen wurde dieses Verfahren schon seit langer Zeit nicht verwendet.

Von WAWILOW wurde nämlich 1937 eine empirische Methode zur Bestimmung von p bei Kenntnis von p' empfohlen [1], und diese empirische Methode sollte nach seinen Überlegungen in jedem solchen Fall anwendbar sein, in dem die folgenden zwei Annahmen erfüllt sind. a) Die Absorptions- und Emissionsspektren der untersuchten Lösungen hängen innerhalb je einer Versuchsreihe von der Konzentration oder einem anderen, innerhalb der Versuchsreihe veränderlichen Parameter nicht ab; b) die verwendete Schichtdicke ist groß genug, damit das Erregungslicht in der Lösung praktisch vollständig absorbiert wird.

Die erwähnte Methode wurde darauf gegründet, daß — nach WAWILOW — p' bei Gültigkeit der obigen Annahmen nur von dem in der (zur Erre-

gungsrichtung parallelen) Beobachtungsrichtung auftretenden Polarisationsgrad p_1 der primären Fluoreszenz abhängt, und zwar in umkehrbar eindeutiger Weise; p' sollte also von den obenerwähnten Parametern unabhängig sein¹:

$$p' = f(p_1). \quad (2)$$

Diese Funktion könnte experimentell — bei Kenntnis des wahren Polarisationsgrades p_0 einer einzigen geeignet gewählten Lösung — durch Veränderung des Polarisationsgrades P_0 des Erregungslichtes, unter Anwendung der Gleichung $p_1 = Pp$, in der Form

$$p'_0 = f(P_0 p_0) \quad (3)$$

bestimmt werden. Mit ihrer Hilfe wäre — nach WAWILOW — der wahre Polarisationsgrad p einer beliebigen Lösung der Versuchsreihe bei Kenntnis des unmittelbar gemessenen Polarisationsgrades p' der betreffenden Lösung einfach bestimmbar. Zu dieser Bestimmung wäre nichts anders nötig, als den zur Ordinate $p'_0 = p'$ der graphisch dargestellten Funktion (3) gehörenden Abszissenwert $P_0 p_0$ auszusuchen, und denselben als gleich dem Produkt aus dem Polarisationsgrad P des für die Erregung der betreffenden Lösung angewendeten Erregungslichtes und aus dem wahren Polarisationsgrad p der Lösung anzusehen:

$$P_0 p_0 = Pp; \quad (4)$$

hieraus ergäbe sich die Beziehung

$$p = p_0 \frac{P_0}{P}. \quad (5)$$

Die hier kurz geschilderte Methode scheint leider zur Berücksichtigung der depolarisierenden Wirkung der Sekundärfluoreszenz nicht geeignet zu sein. Die räumliche Verteilung der Strahlung der primär angeregten Zentren und somit auch die Anzahl der von dieser Strahlung sekundär angeregten Zentren hängt nämlich sowohl von P als auch von p ab, und deshalb kann p' als eine Funktion der einzigen Variablen $p_1 = Pp$ nicht angesehen werden. Die Tatsache, daß die Strahlung der primär angeregten Zentren durch p_1 allein nicht bestimmt wird, kann im Falle kleinerer Werte von p_1 besonders anschaulich illustriert werden. In Fig. 1 wurden die Amplituden der primären Oszillatoren für zwei Extremfälle dargestellt. Im Falle *a*) ist das (in Richtung der x -Achse sich fortpflanzende) Erregungslicht als linear polarisiert, und der wahre Polarisationsgrad p_a als sehr klein angenommen, welches letzteres mit sich bringt, daß die Amplituden der Emissionsoszillatoren einander beinahe gleich sind ($a_1 = a_2 \approx a_3$). Im Falle *b*) ist dagegen der Polarisationsgrad P_b des Erregungslichtes sehr klein, die Amplitude b_1 ist aber — wegen des relativ größeren Wertes des wahren Polarisationsgrades p_b — bedeutend kleiner als $b_2 \approx b_3$, d. h. gilt: $b_1 \ll b_2 \approx b_3$. Es ist offensichtlich, daß die räumliche Verteilung der Strahlung der primären Zentren und die Intensität der durch diese Strahlung angeregten Sekundärfluoreszenz in den beiden Fällen *a*) und *b*) nicht unbedingt dieselben sind, wenn auch $p_{1a} = p_a P_a = p_a$ infolge der geeignet gewählten Werte von p_a und P_b dem Wert von $p_{1b} = p_b P_b = 0,5 P_b$ gleich ist.

¹ In den WAWILOWSCHEN Bezeichnungen stehen π bzw. p für p_1 bzw. p' .

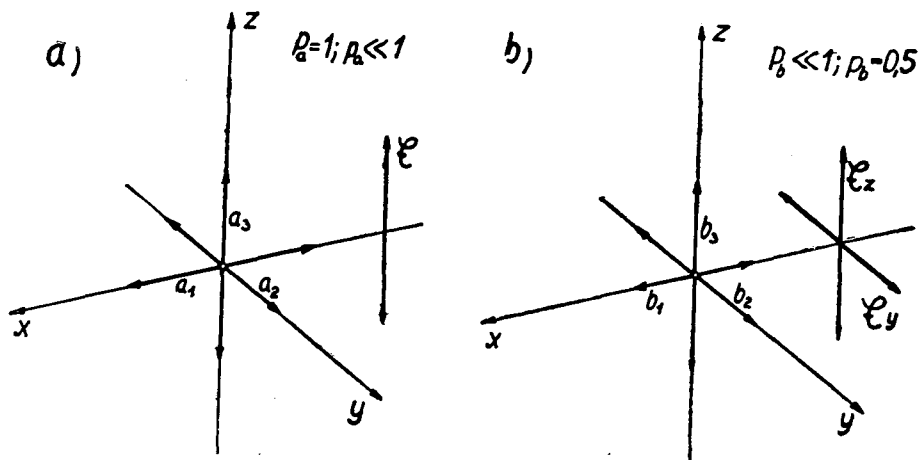


Fig. 1

Ein anderer Fehler des WAWILOWschen Verfahrens besteht darin, daß WAWILOW den Umstand außer acht ließ, daß die Intensität der sekundären Fluoreszenz — unter sonst gleichen Bedingungen — der zweiten Potenz der wahren Ausbeute η der Lösung proportional ist. Gl. (1) kann also unter Anwendung der Bezeichnungen $I_1 = I_1/\eta$ und $I_2 = I_2/\eta^2$ in der Form

$$p' = \frac{I_1 p_1 + I_2 \eta p_2}{I_1 + I_2 \eta} \quad (6)$$

geschrieben werden. Wie aus dieser Beziehung ersichtlich ist, nähert sich p' für $\eta \rightarrow 0$ wegen des beschränkten Wertes von I_2 zu p_1 , d. h. die von der Sekundärfluoreszenz herrührende Depolarisation kann im Falle einer starken Verminderung der Ausbeute praktisch vernachlässigt werden. WAWILOW hat dagegen seine empirische Methode bei der Untersuchung der Konzentrationsdepolarisation auch im Gebiete der Konzentrationslöschung angewandt. Er hat dementsprechend die bei der Korrektur benutzte Funktion $f(p_1)$ im Falle einer verdünnten (d. h. eine größere Ausbeute besitzenden) Lösung bestimmt, was zur Folge hatte, daß der gemessene Polarisationsgrad der Lösungen größerer Konzentration, welcher bei diesen Lösungen dem wahren Polarisationsgrad praktisch gleich ist, derselben Korrektur unterworfen wurde, wie die bei kleineren Konzentrationen gewonnen Werte von p . Die Kurve des unmittelbar gemessenen und die des korrigierten Polarisationsgrades verlaufen deshalb in [2] in einem konstanten Abstand voneinander, statt sich zueinander zu nähern.

Die eingehende Untersuchung des Problems hat übrigens gezeigt [3], daß p' nicht nur von p und η , sondern im Falle der Veränderung der Wellenlänge λ des Erregungslichtes auch vom Absorptionskoeffizienten k_λ der Lösung stark abhängt, auch dann, wenn die Bedingungen a) und b) erfüllt sind. Die Ursache der Abhängigkeit von k_λ liegt darin, daß das erregende Licht bei kleinen Werten von k_λ tiefer in die Lösung eindringen kann, und das dort angeregte Fluoreszenzlicht vor seinem Austritt eine längere Strecke in

der Lösung durchdringen muß, weswegen diese Strahlen mit einer größeren Wahrscheinlichkeit sekundäre Zentren erregen; im Falle größerer Werte von k_λ dagegen entsteht praktisch eine Oberflächenfluoreszenz, was nur von einer Sekundärfluoreszenz geringerer Intensität begleitet wird. (Es scheint, daß die bisher veröffentlichten Polarisationspektren von dieser Wirkung merklich beeinflußt wurden.)

Wird die Lösung von einem linear polarisierten Erregungslicht angeregt, dann kann p' nach den oben Gesagten in der Form

$$p' = f(p, \eta, k_\lambda) \quad (7)$$

geschrieben werden. Ist dagegen das Erregungslicht nicht linear polarisiert, so kann es (s. Fig. 1 b) in die Summe zweier Teilen mit dem elektrischen Vektor \mathcal{E}_z bzw. \mathcal{E}_y und mit der Intensität i_1 bzw. i_2 zerlegt werden und dann kann man den entsprechenden Polarisationsgrad p'_P zur Analogie der Gl. (1), die sich auf den Polarisationsgrad des aus in verschiedenem Maße polarisierten Lichtstrahlen zusammengesetzten Lichtes bezieht, in der Form

$$p'_P = \frac{i_1 p' - i_2 p'}{i_1 + i_2} = p' \frac{i_1 - i_2}{i_1 + i_2} = p' P \quad (8)$$

ausgedrückt werden². Somit gilt im Gegensatz zu der Wawilowschen Gleichung (3) für den Polarisationsgrad p'_P , der unter Anwendung eines Erregungslichtes mit dem Polarisationsgrad P gemessen wird, die Beziehung

$$p'_P = P f(p, \eta, k). \quad (9)$$

Wie aus diesen Überlegungen erhellt, kann die zur Bestimmung des wahren Polarisationsgrades ausgearbeitete empirische Methode, die auch noch in den letzteren Zeiten angewendet wurde, aus prinzipiellen Gründen nicht als geeignet angesehen werden. Das relativ kompliziertere rechnerische Verfahren [3] dagegen, das sich bei mehreren Untersuchungen auch in seiner wesentlich einfacheren Form mit Erfolg anwenden läßt [4], bietet eine Möglichkeit, die Polarisationsmessungen exakter durchzuführen.

Literatur

- [1] Вавилов, С. И.: ДАН СССР, **16**, 263 (1937).
- [2] Вавилов, С. И., П. Т. Глухов, И. А. Хвостиков: ДАН СССР **16**, 267 (1937).
- [3] Budó, A., I. Ketskeméty, E. Salkovits, L. Gargya: Acta Phys. Hung. **8**, 181 (1957).
- [4] Gáti, L., L. Szalay: Acta Phys. et Chem. Szeged (Im Erscheinen).

² Der Polarisationsgrad des von \mathcal{E}_y erregten Fluoreszenzlichtes ist hier als negativ zu betrachten.

ZUR FRAGE DER EXPERIMENTELLEN UNTERSUCHUNG DER ROTATIONSDEPOLARISATION DER FLUORESZENZ VON LÖSUNGEN

Von L. GÁTI¹ und L. SZALAY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. September 1958)

Es wird eine experimentelle Nachprüfung der PERRIN—LEWSCHINSchen Geraden in einem weiten Zähigkeitsbereich bei Fluoreszeinlösungen, mittels eines vereinfachten Korrektionsverfahrens hinsichtlich der Sekundärlumineszenz, durchgeführt. Aus der gefundenen Linearität kann man auf die Viskositätsunabhängigkeit der Abklingzeit und auf mehrere Eigenschaften der Molekeln folgern.

§ 1. Die bekannte PERRIN—LEWSCHINSche Formel gibt die Abhängigkeit des Polarisationsgrades p von der absoluten Temperatur T , der Zähigkeit η , der Abklingzeit τ und dem Volum v des Farbstoffmolekels bei organischen Farbstofflösungen wie folgt an:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT}{v\eta} \tau; \quad (1)$$

dabei sind: k die Boltzmannsche Konstante, $p_0 = \lim_{\eta \rightarrow \infty} p$ [1]. Die experimentellen Untersuchungen mehrerer Forscher haben keine befriedigende Übereinstimmung mit dieser Formel — besonders im Gebiet der kleineren Zähigkeiten — aufgewiesen [2]—[6]. Die Abweichung von der Geraden $1/p = f(T/\eta)$ bei kleineren Werten von η konnte weder mit der angenommenen η -Abhängigkeit von v und τ [2], [5], [6], [7], noch mit einer auf die Annahme ellipsoidförmiger Molekeln gegründeten Theorie [8] oder mit der angenommenen Abweichung der Abklingung vom exponentiellen Charakter gedeutet werden.

Die Abnahme des gemessenen Polarisationsgrades wegen der Sekundärfluoreszenz wurde früher bei der experimentellen Prüfung der Formel (1) nicht in Betracht gezogen. Neulich veröffentlichte Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die Sekundärlumineszenz auf die unmittelbar gemessenen Werte des Polarisationsgrades — gerade im Falle kleinerer Polarisationsgrade — eine bedeutende Wirkung ausüben kann [9]. Unsere Versuche und Rechnungen haben nun gezeigt, daß sich die erwähnte Abweichung von der Linearität durch die Berücksichtigung der Sekundärlumineszenz quantitativ erklären läßt.

Die Kurve 1 in Fig. 1 stellt die Versuchsergebnisse dar. Bei den Messungen — die auf ein experimentell noch nicht erreichtes T/η -Gebiet

¹ Früher: GARGYA

erstreckt wurden — wurde T konstant gehalten und deshalb ist die erhebliche Abweichung der Kurve von der an ihr linkes Ende anschließenden Geraden ausschließlich durch die Verminderung von η verursacht. Kurve 2 gibt die unter Berücksichtigung der Sekundärlumineszenz erhaltene Korrektur an. Wie man aus Kurve 2 leicht sieht, fallen die korrigierten Punkte mit einer ausgezeichneten Genauigkeit auf eine Gerade, die aber mit der aus den unmittelbar gemessenen Punkten gebildeten Geraden nicht zusammenfällt. Diese Abweich-

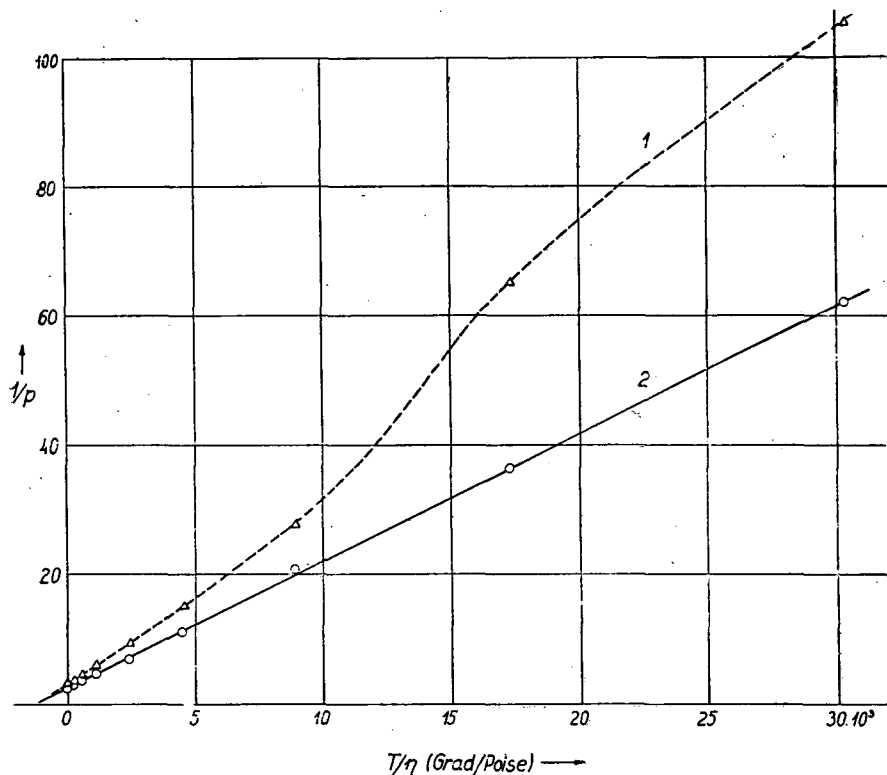


Fig. 1. Die Darstellung der Beziehung $1/p = f(T/\eta)$. Kurve 1 gibt die experimentell, unter Anwendung einer Schichtdicke von 1 cm gemessenen Ergebnisse an; Kurve 2 stellt die mit Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz korrigierten Meßwerte dar

ung der zwei Geraden und auch die Abweichung der experimentell erhaltenen Werte von der Linearität lassen sich auf die wichtige Rolle der Sekundärlumineszenz zurückführen.

§ 2. Die Korrektur für Sekundärlumineszenz wurde bei kleineren Polarisationsgraden (bis etwa 9%) nach der exakteren Korrektionsformel (21) in [9] durchgeführt. Bei größeren Polarisationsgraden (bis etwa 40%), bei denen die Anwendung der ziemlich komplizierten exakten Formel — infolge der guten Meßbarkeit des Polarisationsgrades auch im Falle von kleineren Schichtdicken — nicht nötig ist, wurden die Meßergebnisse im Wesentlichen

nach der Näherungsformel (25) in [9] korrigiert. Für ein bequemes Korrekturnverfahren wurde diese Formel vereinfacht.

Formel (25) in [9] lautet:

$$p' = p \left\{ 1 - \frac{3}{8(3-p)} \left[(4-5p+2p^2)(\overline{\gamma \text{Ei}(-m\gamma)} - \overline{\gamma \text{Ei}(-\gamma)}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3}{4} (8-9p+2p^2) \bar{\gamma} \right] \right\}, \quad (2)$$

wobei p' bzw. p der gemessene bzw. der wahre Polarisationsgrad, $\gamma = lk_{\lambda'}$ (l : Schichtdicke, $k_{\lambda'}$: Absorptionskoeffizient), $m = R/l$ (R : Radius der erregten kreisförmigen Fläche) sind. Wie man aus [9] ersieht, ist eine mühsame Ausmessung einer Reihe von physikalischen Größen auch bei der Anwendung dieser Näherungsformel nötig. Es schien von Interesse zu sein, die Gleichung (2) umzuformen, damit ein bequemes Korrekturnverfahren ermöglicht wird.

Nach einer Reihenentwicklung erhält man:

$$\overline{\gamma \text{Ei}(-m\gamma)} - \overline{\gamma \text{Ei}(-\gamma)} = l(\log R \bar{k}_{\lambda'} - R \bar{k}_{\lambda'}^2 + \dots) - l \log l \bar{k}_{\lambda'} + l^2 \bar{k}_{\lambda'}^2 - \dots,$$

woraus mit Einführung der Bezeichnungen

$$P_1^* = \frac{3}{8(3-p)} (4-5p+2p^2), P_2^* = \frac{3}{4} \frac{3}{8(3-p)} (8-9p+2p^2)$$

und unter Vernachlässigung der höheren Potenzen von l (wie auch bei der Herleitung der Ausgangsformel) folgt

$$p' = p + lp(-P_1^* \log R \bar{k}_{\lambda'} - P_2^* \bar{k}_{\lambda'}^2) + l \log l (p P_1^* \bar{k}_{\lambda'}).$$

Mit Rücksicht auf die Unabhängigkeit der Größen p , R , $k_{\lambda'}$ von l , ist es möglich, drei Gleichungen, mit gleichen Koeffizienten, für p' aufzustellen:

$$p'_1 = p + l_1 f_1(p, \bar{k}_{\lambda'}, R) + l_1 \log l_1 f_2(p, \bar{k}_{\lambda'}),$$

$$p'_2 = p + l_2 f_1(p, \bar{k}_{\lambda'}, R) + l_2 \log l_2 f_2(p, \bar{k}_{\lambda'}),$$

$$p'_3 = p + l_3 f_1(p, \bar{k}_{\lambda'}, R) + l_3 \log l_3 f_2(p, \bar{k}_{\lambda'}),$$

wobei p'_i die bei den Schichtdicken l_i gemessenen Polarisationsgrade bedeuten ($i=1, 2, 3$). Aus diesem Gleichungssystem erhält man

$$p = \frac{p'_1 l_2 l_3 \log \frac{l_3}{l_2} + p'_2 l_1 l_3 \log \frac{l_1}{l_3} + p'_3 l_1 l_2 \log \frac{l_2}{l_1}}{l_2 l_3 \log \frac{l_3}{l_2} + l_1 l_3 \log \frac{l_1}{l_3} + l_1 l_2 \log \frac{l_2}{l_1}}. \quad (3)$$

Das Korrekturnverfahren selbst besteht nun darin, daß man die Schichtdicken l_1 , l_2 , l_3 und die zugehörigen Polarisationsgrade p'_1 , p'_2 , p'_3 mißt und den wahren Polarisationsgrad p aus Gl. (3) berechnet.

Auch die exakte Korrekturnformel (21) in [9] haben wir in eine hinsichtlich der Messungen zugänglichere Beziehung, die aber hier nicht angegeben wird, umgeformt. Die Berechnungen der wahren Polarisationsgrade

können aber auch mit dieser Beziehung nicht wesentlich vereinfacht werden, nur wird mit ihrer Hilfe die Bestimmung der absoluten Ausbeute mittels Polarisationsmessungen, die bei derselben Lösung mit zwei Schichtdicken durchgeführt werden, umgegangen.

§ 3. Die Messungen wurden mit einer früher beschriebenen Polarisationsmeßeinrichtung durchgeführt [10]. Glycerinisch-wässrige Fluoreszeinlösungen der Farbstoffkonzentration $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l wurden mit einem Glycerin-gehalt von 0,0—94,4 Volumenprozenten und mit einer NaOH-Gehalt von 3 Gewichtsprozenten untersucht. Die Meßtemperatur von 30°C wurde mit Hilfe eines Höpplerschen Ultrathermostates konstant gehalten. Alle in [9] und [10] gegebenen Meßbedingungen (bezüglich des Wertes R/l , der Schichtdicke, der gekreuzten Filter, der Parallelität des Lichtbündels, usw.) wurden streng eingehalten. Als erregende Lichtquelle diente eine Quecksilberhöchstdrucklampe (HBO 1000), aus deren Licht ein Interferenzfilter SIF 436 ein schmales Band um $436 \text{ m}\mu$ aussonderte. Der relative Fehler $\Delta p/p$ blieb bei $p > 9\%$ im allgemeinen unter 1% und bei kleineren p -Werten unter $2\text{--}5\%$.

§ 4. Wie man aus den obigen Ergebnissen sieht, spielt die Sekundärlumineszenz bei der experimentellen Untersuchung der Rotationsdepolarisation eine wichtige Rolle. Mit der Berücksichtigung der Sekundärlumineszenz wird die Gültigkeit der PERRIN-LEWSCHINSCHEN Formel bei konstanter Temperatur in einem weiten Zähigkeitsbereich — im Gegensatz zu den bisherigen experimentellen Ergebnissen — streng erfüllt, woraus man, wenigstens im Falle von Fluoreszein, auf die Viskositätsunabhängigkeit von τ/v (und unter Mitbeziehung der experimentell mehrmals gefundenen Viskositätsunabhängigkeit von v , auch auf die von τ) folgern kann. Im untersuchten Fall scheint also die Annahme der Ellipsoidgestalt der Molekeln und der Abweichung von dem exponentiellen Charakter der Abklingung nicht nötig zu sein, was auch mit den experimentellen Ergebnissen mehrerer Verfasser in Einklang ist.

* * *

Auch an dieser Stelle möchten die Verfasser Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, für seine wertvollen Ratschläge und sein beständiges Interesse ihren besten Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Лёвшин, В. Л.: Труды ФИАН 1, 19 (1938); J. Phys. USSR 1, 265 (1939); Perrin, F.: Acta Phys. Polonica 5, 335 (1936).
- [2] Perrin, F.: J. Physique Rad. 7, 390 (1926).
- [3] Lewschin, W. L.: Z. Phys. 32, 307 (1925).
- [4] Mitra, S. M.: Z. Phys. 97, 138 (1935).
- [5] Севченко, А. Н.: Труды ГОИ 14, 65 (1941).
- [6] Ravilious, C. F., R. T. Farrar, S. H. Liebson: J. Opt. Soc. Amer. 44, 238 (1954).
- [7] Tawde, N. R., N. Ramanathan: Proc. Phys. Soc. B, 65, 33 (1952).
- [8] Perrin, F.: J. Physique Rad. 5, 497 (1934); 7, 1 (1936).
- [9] Budó, A., I. Ketskeméty, E. Salkovits, L. Gargya: Acta Phys. Hung. 8, 181 (1957).
- [10] Ketskeméty, I., L. Gargya, E. Salkovits: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 16 (1957).

A NOTE ON THE LUMINESCENCE ANALYSIS OF BITUMENS

By L. GÁTI¹, I. KETSKEMÉTY, N. MAREK and L. SZALAY

Institute of Experimental Physics, The University, Szeged

(Received September 20, 1958)

An application of polarization of luminescence is attempted for the luminescence analysis of bitumens.

The use of luminescence analysis to the detection of bitumens in minerals, rocks and soils is well-known [1]. The bitumen content of the samples is mostly extracted by a convenient solvent (benzene, acetone, etc.), the solution is put in a test tube or dropped onto a filter paper and the colour of fluorescence under a mercury lamp is investigated. Fluorescence spectroscopy and fluorescence chromatography were also applied for identification of different bitumens. From the presence of definite kinds of bitumens one may conclude the presence of mineral oil deposits. All these methods, however, may be used only in cases when the intensity of emission is fairly high.

Samples taken from the surface layer of soil may contain two fundamentally different kinds of bitumens, one is originated from the vapours of oil fields existing under the surface, the other is formed from different organic substances existing in the surface layer of soil. In such a case the usual methods of luminescence analysis mentioned above are not convenient for deciding the existence of the oil field, because of the small rate of bitumen quantity of „oil-origin“.

A new method was attempted which seems to be sufficient for detecting of bitumens of oil-origin. The chief feature of this method is the application of polarization of luminescence for the luminescence analysis. The characteristics of polarized luminescence seemed to be very favourable for a distinction between the two fundamental kinds of bitumens mentioned above, because the *degree of polarization may be great at small concentrations and it depends on the shape (more correctly on the situation of different groups which influence the anisotropy) of molecules*. The greater is the asymmetry of molecules the more probable is a comparatively higher degree of polarization of their luminescence. The structure of the different bitumens is not exactly known and a given sample of an extraction contains different kinds of bitumens. Yet it seems very probable that the different kinds of bitumen molecules which are of oil-origin are of higher symmetry and consequently small-

¹ Formerly: L. GARGYA

ler anisotropy, therefore their luminescence has a smaller degree of polarization, as they were to migrate through a thick soil layer to reach the surface. The molecules of different bitumens originated from organic substances occurring in the surface layer of soil — because they were not to diffuse through a thick soil layer — are of less symmetrical shape and have consequently higher anisotropy, therefore their luminescence has a greater degree of polarization. The results seem to confirm this supposition.

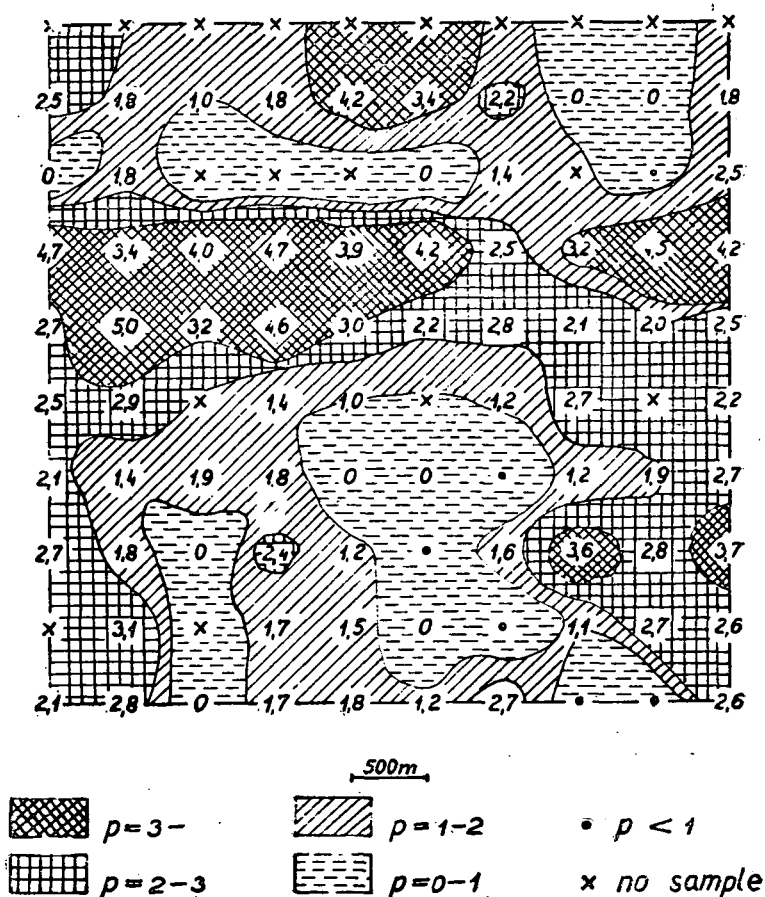


Fig. 1

A series of soil samples was taken from two meter depth and the fluorescence of an extraction by benzene was investigated. The samples were taken from the area to be investigated in 500 meter distances. The colourless or fairly yellowish solutions showed a greyish fluorescence the polarization of which was measured by a photoelectric polarization measuring apparatus [2]. More than 250 samples were investigated (the degree of polarization of

about 30 of them were not measurable because of the small intensity of fluorescence). The samples were taken from an area of about 60 km². The samples taken from places which are above known oil fields generally showed a zero degree of polarization, while those taken from areas known as free from oil fields showed a degree of polarization of about 3—5%. The method of the evaluation of measurements is shown in Fig. 1, where a schematic map of a part of the whole investigated area may be seen. The whole area was divided into smaller areas according to the degree of polarization of luminescence of samples, but all values of polarization were classified in four groups as shown in Fig. 1. The border of the smaller areas was stated by a linear interpolation between two actually measured value of polarization and was drawn by a solid line. If a reliable interpolation could not be carried out on account of lack of convenient samples, the situation of the border between neighbouring areas was estimated and drawn by a dotted line.

An evaluation of the whole experiment (taking the actual situation of known oil fields into consideration) made evident that the investigations in their present form would need a completion to give a really reliable result. It is very possible that the polarization measurements alone would not solve the problem of finding deepset oil fields: the geological conditions, the classical methods of investigations (including the common fluorescence tests too) will be necessary. The polarization measurements and the earlier methods, however, may complete one another, therefore this polarization method seemed worth while to mention. From N. D. ZHEVANDROV's earlier observations the recent results concerning the order of degrees of polarization seem to be confirmed (3).

* * *

Authors are very indebted to Prof. A. BUDÓ, director of the Institute for his kind advices and help and to A. BERGH, assistant of State Geophysical Institute (Budapest) for preparing the samples.

References

- [1] *Danckwortt, P. W.*: Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht. 5. Auflage (Akademische Verlagsgesellschaft Geest Portig K. G. Leipzig, 1949), p. 118.
Radley, J. A., J. Grant: Fluorescence Analysis in Ultra-Violet Light. 4. Edition (Chapman and Hall Ltd. London, 1954).
- [2] *Ketskemény, I., L. Szalay*: Acta Phys. Hung. 5, 1955, 305—311.
- [3] *Zhevandrov, N. D.*: Private communication.

HERSTELLUNG VON GEPRESSTEN PHOTOELEMENTEN AUS CdSe-PULVER

Von G. BÁNOS, L. GOMBAY und I. HEVESI.

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 1. September 1958.)

Bei Herstellung der aus dem durch chemische Reaktion erhaltenen CdSe-Pulver gepreßten Photoelemente bildet sich eine Sperrschicht. Die photoelektromotorische Kraft entsteht an der vorderen Sperrschicht der untersuchten Zellen.

1. *Einleitung.* Unter den Photoelementen spielten bisher die sehr gute Photoleitung zeigenden Metallsulfide (Selenide und Telluride) eine relativ unwesentliche Rolle, obwohl man ihre große Lichtempfindlichkeit bei den Widerstandszellen auch technisch sehr gut anwenden kann. Diese Tatsache ist desto überraschender, weil es im allgemeinen behauptbar ist, daß diejenigen Halbleiter, aus denen empfindliche Photowiderstände hergestellt werden können, auch für die Herstellung von Photoelementen geeignet sind [1]. Von den Photoelementen scheinen die Sperrschichtelemente als solche zu sein, die die Lichtenergie mit großem Wirkungsgrad in elektrische Energie verwandeln, obwohl auch Photoelemente ohne Sperrschicht hergestellt wurden [2]. ECKART und GUDDEN veröffentlichten in ihrer kurzen Mitteilung nur das Bestehen und die Richtung des Photostromes von CdS Sperrschicht-Photoelementen [3]. SCHAFFERNICHT hat CdSe-Photoelemente hergestellt; von den Eigenschaften dieser Photoelemente ist es uns bekannt, daß das Maximum der relativen spektralen Verteilung der Lichtempfindlichkeit sich bei $0,7 \mu$ und die langwellige Grenze bei $1,1 \mu$ befand [4].

Da mit der Größe der Zellenfläche — unter gleichen Umständen — eine Vergrößerung der Zellenleistung zu erwarten ist, haben wir uns die Herstellung großflächiger Photoelemente zum Ziel gesetzt. Die Herstellung der aus CdS-Pulver durch Pressung gewonnenen Sperrschichtelemente haben wir schon veröffentlicht [5], die vorliegende Arbeit behandelt die Herstellung solcher Photoelemente, bei denen CdSe-Halbleiter angewandt wurden.

2. *Herstellung der Photoelemente und die Meßmethode.* Das zur Anfertigung der Photoelemente gebrauchte CdSe-Pulver wurde aus Kadmiumsulfat gewonnen. Zwecks der Herstellung von CdSe wurde H_2Se in wässrige $CdSO_4$ -Lösung eingeleitet. Das entstehende CdSe schied als rötlich-brauner Niederschlag aus. Das H_2Se wurde durch Überleiten eines H_2 -Stromes über Selen bei einer Temperatur von etwa $400^\circ C$ erhalten. Das entwässerte CdSe-Pulver wurde durch eine Druckkraft von 5000—15000 kp in scheibenförmige Tab-

letten mit dem Durchmesser 1,6 cm und der Dicke 0,06 cm gepreßt. Nachher wurden die Tabletten bei einer Temperatur von etwa 500°C behandelt.

Der Halbleiter-Typ der Tabletten wurde vor und nach der Temperaturbehandlung konstatiert. Zu diesem Zweck wurde der zwischen der Tablette und einem Metallpunktkontakt entstehende Gleichrichter-Effekt untersucht. Durch die auftretenden Durchlaß- und Sperrrichtungen wurde auf den n- bzw. p-Typ des CdSe-Halbleiters geschlossen.

Auf die temperaturbehandelten Tabletten wurden die Elektroden in Hochvakuum aufgedampft, die auf der Lichtseite kammartig, auf der entgegengesetzten Seite scheibenförmig waren. Als Elektrodenstoffe dienten Au, Cu und Al.

Es wurde der von der Richtung des Meßstroms mehr oder weniger abhängende Dunkelwiderstand der hergestellten Photoelemente gemessen. Je nach der Größe des Widerstandes wurde dabei ein Röhren-Megohmminstrument bzw. ein auf dem Stromspannungsprinzip beruhender Widerstandsmesser angewandt. Bei dem unzerlegten Licht einer 90 W Wolframspirallampe mit der Farbtemperatur von etwa 2800°K wurden die entstehenden photoelektromotorischen Kräfte — mit Kompensationsmethode —, ferner bei der gleichen Beleuchtung (mit 3000 Lux) der Kurzschlußstrom gemessen. Zeigte sich eine bedeutend asymmetrische Leitung, so haben wir sie als Funktion der Spannung sowohl bei den im Dunkel gehaltenen Elementen als auch bei einer Beleuchtung mit 3000 Lux untersucht. Aus der photoelektromotorischen Kraft und dem Kurzschlußphotostrom wurden die Widerstände der Photoelemente bei der erwähnten Beleuchtung berechnet. Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der Photoelemente wurde mit Hilfe eines Zeiss'schen, mit Quarzprisma versehenen Spiegelmonochromators aufgenommen, dessen Spaltbreite 0,5 mm betrug. Als Lichtquelle diente in diesem Fall eine Xenonhöchstdrucklampe (XBO 500).

3. *Die Meßergebnisse und ihre Deutung.* Die Asymmetrie, die zwischen der CdSe-Tablette und dem Metallpunktkontakt auftrat, war gar nicht groß (etwa 1:2), doch zeigte sie, daß das von uns hergestellte CdSe überwiegend aus einem Halbleiter von p-Typ bestand. Die Größenordnung der Leitungsasymmetrie änderte sich nach der Temperaturbehandlung nicht, Sperr- und Durchlaßrichtung vertauschten sich aber während der Temperaturbehandlung; das zeigt, daß sich der p-Typ-Halbleiter überwiegend in n-Typ-Halbleiter umgewandelt hat. Das Wesentliche des Umwandlungsvorganges scheint darin zu bestehen, daß sich ein Teil des flüchtigeren Selen aus dem CdSe während der Temperaturbehandlung entfernt und so ein Cd-Überschuß zurückbleibt, der als Donator wirkt; daher wandelt sich das CdSe vom p-Typ in Halbleiter vom n-Typ. Dieses Meßergebnis stimmt mit demjenigen von ECKART und GUDDEN überein, deren Sperrschicht-Photoelemente gleichfalls aus einem Halbleiter vom n-Typ gefertigt wurde [3].

Der vom Preßdruck abhängige Dunkelwiderstand der einzelnen Proben änderte sich größenordnungsmäßig zwischen 10^3 — 10^6 Ohm. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Tabletten bei einer größeren Anpressungskraft einen kleineren Dunkelwiderstand zeigten. Wegen der Asymmetrie der Leitung hing der Wert des Dunkelwiderstandes von der beim Messen angewandten Spannungspolarität ab. Der Dunkelwiderstand hing außerdem auch

davon ab, ob die Tabletten bei der Temperaturbehandlung schnell oder langsam von der größeren Temperatur auf die Zimmertemperatur zurückgebracht wurden. Bei der schnellen Abkühlung war der Dunkelwiderstand kleiner; das kann man so deuten, daß die schnelle Abkühlung die zur höheren Temperatur gehörigen Gitterstörungen in das Gitter einfrieren ließ [6].

Die elektromotorische Kraft der untersuchten Photoelemente änderte sich von 10^{-3} bis 10^{-1} V bei einer Beleuchtung von 3000 Lux. Ein mit Cu-Al Elektrode (die erste beleuchtet) versehenes Photoelement lieferte einen Kurzschlußstrom von $23 \mu\text{A}$, der mittels eines Galvanometers mit dem inneren Widerstand von 1860 Ohm, bei einer photoelektromotorischen Kraft von 62 mV, gemessen wurde. So betrug der innere Widerstand des Photoelementes rund 1000 Ohm. Im allgemeinen kann man sagen, daß die den größeren inneren Widerstand besitzenden Photoelemente größere elektromotorische Kräfte, aber kleinere Kurzschlußströme lieferten. Es ist zu bemerken, daß die einzelnen Photoelemente die maximale photoelektromotorische Kraft bzw. den maximalen Photostrom unmittelbar nach ihrer Herstellung nicht gaben, sondern nur 1–2 Monate später. Dieses Meßergebnis läßt sich so deuten, daß sich die Sperrschicht zwischen der Elektrode und dem Halbleiter nach der Elektroden-Aufdampfung langsam vergrößert wird. Das wird auch durch die folgende Untersuchung unterstützt: wenn man die Tablette nach der Temperaturbehandlung längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen läßt, auch dann spielt sich langsam eine Änderung des Photoeffektes nach der Aufdampfung der Elektrode ab. Demnach kann man sagen, daß sich zwischen der Elektrode und dem CdSe eine langsame Reaktion abspielt, deren Ergebnis die Größe der Sperrschicht erhöht.

Bei Cu-Al-Elektroden erhielt man eine viel größere elektromotorische Kraft, wenn die belichtete Elektrode Cu war. Dies kann so gedeutet werden, daß bei der Cu-Elektrode eine größere Sperrschicht entsteht als bei der Al-Elektrode. Der Grund dafür kann darin liegen, daß die sich zwischen Cu und CdSe abspielende Reaktion in größerem Maße vorgeht, als die Reaktion zwischen Al und CdSe.

Wenn als belichtete Elektrode der CdSe-Photoelemente ein Edelmetall bzw. ein Unedelmetall diente, zeigte sich eine größere bzw. kleinere elektromotorische Kraft, die Differenz zwischen diesen war jedoch nicht so groß, wie bei den CdS-Photoelementen mit gleicher Elektrodenanordnung [5]. Ein weiterer Unterschied zwischen den CdSe- und CdS-Photoelementen war, daß sich die zeitliche Änderung der photoelektromotorischen Kraft und des Kurzschlußstromes im Falle eines CdSe-Elementes mit Edelmetallelektroden als vernachlässigbar erwies. Das kann man so deuten, daß im Falle der Edelmetalle die Reaktion zwischen der Elektrode und dem CdSe sehr schwach und somit die Sperrschichtzunahme vernachlässigbar ist.

Fig. 1 stellt die relative spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von drei verschiedenen Photoelementen dar. Bei allen Photoelementen liegt das Maximum der Lichtempfindlichkeitskurve bei $680 \text{ m}\mu$, d. h. bei kürzerer Wellenlänge als das Maximum der Photoleitungskurve [7], übereinstimmend mit der allgemeinen Theorie [8] [9]. Diese gemeinsame Maximumstelle stimmt mit der von SCHAFFERNICHT angegebenen Wellenlänge überein [4]. Die Kur-

ven der spektralen Verteilung zeigen kleine Nebenmaxima, und die langwellige Seite scheint nicht bei dem von SCHAFFERNICHT angegebenen $1100\text{ m}\mu$ beendet zu sein. Daraus kann man schließen, daß unsere CdSe-Halbleiter auch nicht beabsichtigte Verunreinigungen enthielt, was bei der nicht ganz

reinen Herstellung leicht möglich ist. Fig. 2 zeigt die asymmetrische Leitung eines CdSe-Photoelementes, das im Dunkel gehalten wurde. Aus dem auffallend kleinen Wert der Asymmetrie kann man folgern, daß die Größe der Sperrschicht klein, und demzufolge auch die entstehende Photospannung relativ klein ist.

In Fig. 3 ist die asymmetrische Leitung desselben Photoelementes bei Beleuchtung von 3000 Lux wiedergegeben. Wie es auch zu erwarten ist, wird hier die Größe der Asymmetrie noch kleiner, denn der Photostrom fließt in Sperrichtung parallel dem Leitungsstrom, und so vergrößert sich der Gesamtstrom stärker als der Strom in der Durchlaßrichtung. Natürlich ist der Mechanismus der asymmetrischen Leitung während Beleuchtung ziemlich kompliziert, denn der resultierende Strom entsteht aus dreierlei Strömen: dem Leitungsstrom der äußeren elektromotorischen Kraft, dem Photoleitungsstrom und dem Strom der photoelektromotorischen Kraft. Aus der Figur ist die bei 3000 Lux entstehende elektromotorische Kraft und der bei $U=0$ fließende Photostrom ablesbar. Diese Werte sind: $U_0=90\text{ mV}$ und $i_0=13\mu\text{A}$.

Zusammenfassend, die Meßergebnisse zeigten, daß bei den CdSe-Sperrschichtphotoelementen der innere Widerstand groß, die Sperrschicht klein und demzufolge

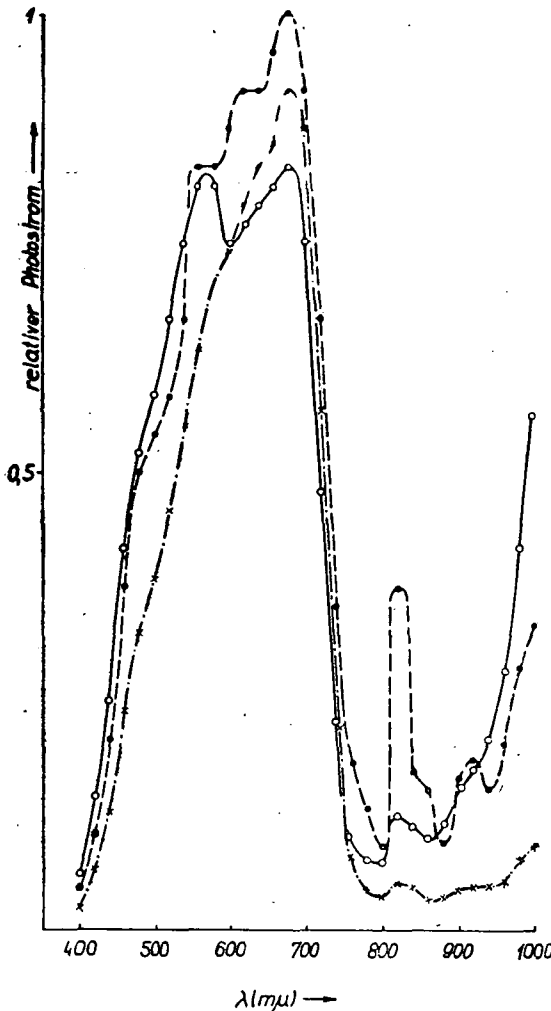


Fig. 1. Die relative spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von gepreßten CdSe-Photoelementen

der Kurzschlußstrom bzw. die entstehende elektromotorische Kraft gering ist. Bei der Herstellung von CdSe-Photoelementen mit größerem Wirkungsgrad wäre es vielleicht wichtig, daß neben einem kleineren inneren Widerstand auch eine größere Sperrschicht entstehe. Darum scheint es empfehlenswert

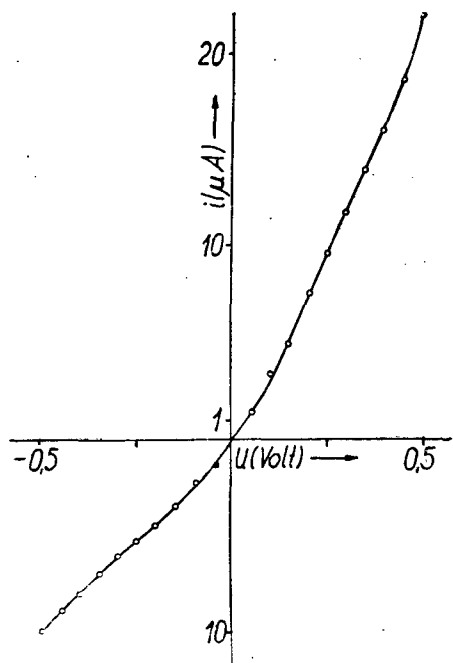


Fig. 2. Die asymmetrische Leitung des CdSe-Photoelements im Dunkel aufgenommen

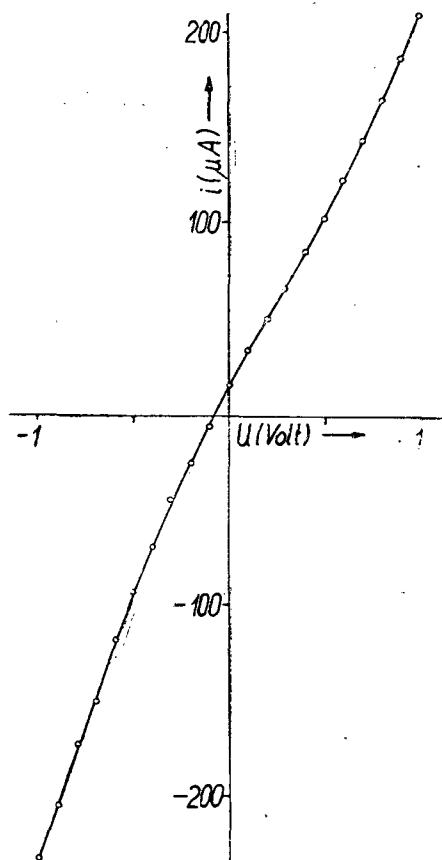


Fig. 3. Die asymmetrische Leitung des CdSe-Photoelements bei Beleuchtung mit 3000 Lux aufgenommen

die Bedingungen zu prüfen, bei denen die größere Sperrschicht verwirklicht sind. Unsere diesbezüglichen Untersuchungen sind im Gange.

* * *

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle Herrn Professor A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, für sein förderndes Interesse ihren aufrichtigen Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Siehe z. B. Görlich, P., J. Heine: Optik 4, 206 (1948).
- [2] Nadjakov, G., R. Andreitchine, St. Balabanov, M. Borisszov: C. R. de l'Acad. Bulgare 9, No. 2, 1 (1956); Ibid. 10, No. 4, 277 (1957).
- [3] Eckart, F., B. Gudden: Naturwiss. 29, 575 (1941).

- [4] Goubau, G., J. Zenneck: *Naturforschung und Medizin in Deutschland* (Dietrichsche Verlagbuchhandlung, Wiesbaden, 1948) Bd. 15. Teil I. S. 54.
- [5] Gombay, L., J. Gyulai, I. Hevesi: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **4**, 30 (1958).
- [6] Flügge, S.: *Handbuch der Physik* (Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1957) Bd. XX. S. 15.
- [7] Vgl. z. B. Görlich, P., J. Heine: *Optik* **4**, 209 (1948).
- [8] Moss, T. S.: *Photoconductivity in the Elements* (Butterworths LTD, London, 1952) S. 55.
- [9] Reynolds, D. C., G. Leies, L. L. Antes, R. E. Marburger: *Phys. Rev.* **96**, 533 (1954).
- Reynolds, D. C., S. J. Czyzak: *Phys. Rev.* **96**, 1705 (1954).

BEMERKUNGEN ÜBER DIE ÄNDERUNGEN DER LICHTABSORPTION EINIGER CHINONE

Von E. HORVÁTH und E. TOMBÁCZ

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 1. September 1958.)

Die Absorptionsspektren der Lösungen von p-Benzochinon, 1,4-Naphthochinon, 9,10-Anthrachinon und 5,12-Tetracenchinon wurden untersucht. Das Absorptionsspektrum des p-Chinons wies im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet beträchtliche Änderungen auf, die einem »zeitlichen« Gleichgewicht zwischen chinoidalen und hydrochinoidalen Formen entsprechen. Bei dem 9,10-Anthrachinon wurden ähnliche Änderungen nur in saurigen Lösungen gefunden.

§ 1. Die Absorptionsspektren der Chinone wurden schon vielseitig geprüft, die Durchmusterung der Literaturangaben zeigt aber, daß die Verfasser die Möglichkeit einer — kurz und knapp gesagt — „zeitlichen“ Veränderung, die jedoch durch thermische und Lichtbestrahlung erzielte Effekte bedingt ist, nur in auffallend wenigen Fällen erwähnen. Obwohl KLINGER und seine Mitarbeiter, CIAMICIAN, CIAMICIAN und SILBER noch am Ende des vorigen Jahrhunderts die Änderungen einiger Chinone unter Sonnenlichtbestrahlung bemerkt hatten [1], wurden diese Untersuchungen bis 1929 nicht weitergeführt. LEIGHTON und FORBES [2] hatten schon den Einfluß der monochromatischen Bestrahlung untersucht. In den letzten Jahren wurden einige ähnliche Untersuchungen durchgeführt, die sich mit thermischen bzw. mit Lichtbestrahlung erzielten Effekten beschäftigten [3]. PAOLONI und MARINI BETTOLO [4] hatten die Absorptionsspektren mehrerer Chinonverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln unter Sonnenlichtbestrahlung aufgenommen.

§ 2. Es schien von Interesse zu sein, die bisherigen Ergebnisse mit einigen weiteren Angaben zu ergänzen, um die zur Verfügung stehende Vorstellung über die erwähnte Erscheinung zu erweitern.

Fig. 1 zeigt die Zeitabhängigkeit des Absorptionsspektrums von p-Benzochinon in Hexan. Die Lösungen wurden unter normalen Laboratoriumsverhältnissen gehalten, sie waren mit gestreutem Sonnenlicht bestrahlt, und die Temperatur betrug etwa 20° C. Wie die Fig. 1 erkennen läßt, erhöht sich die Extinktion der Carbonylbanden bei 440 und 280 m μ , während diese sich bei 240 m μ in gewissem Maße vermindert. Auffallend ist, daß sich die Bande bei 440 m μ allmählich verwischt (Kurven 1—5). Die Bande bei 280 m μ , die sich mit der Zeit — wie schon erwähnt — erhöht, verschiebt sich gleichzeitig nach den längeren Wellen und zeigt die Tendenz, sich der Lage der Hydrochinonbande (Kurve 7) bei 300 m μ zu nähern. Die Annahme liegt nahe,

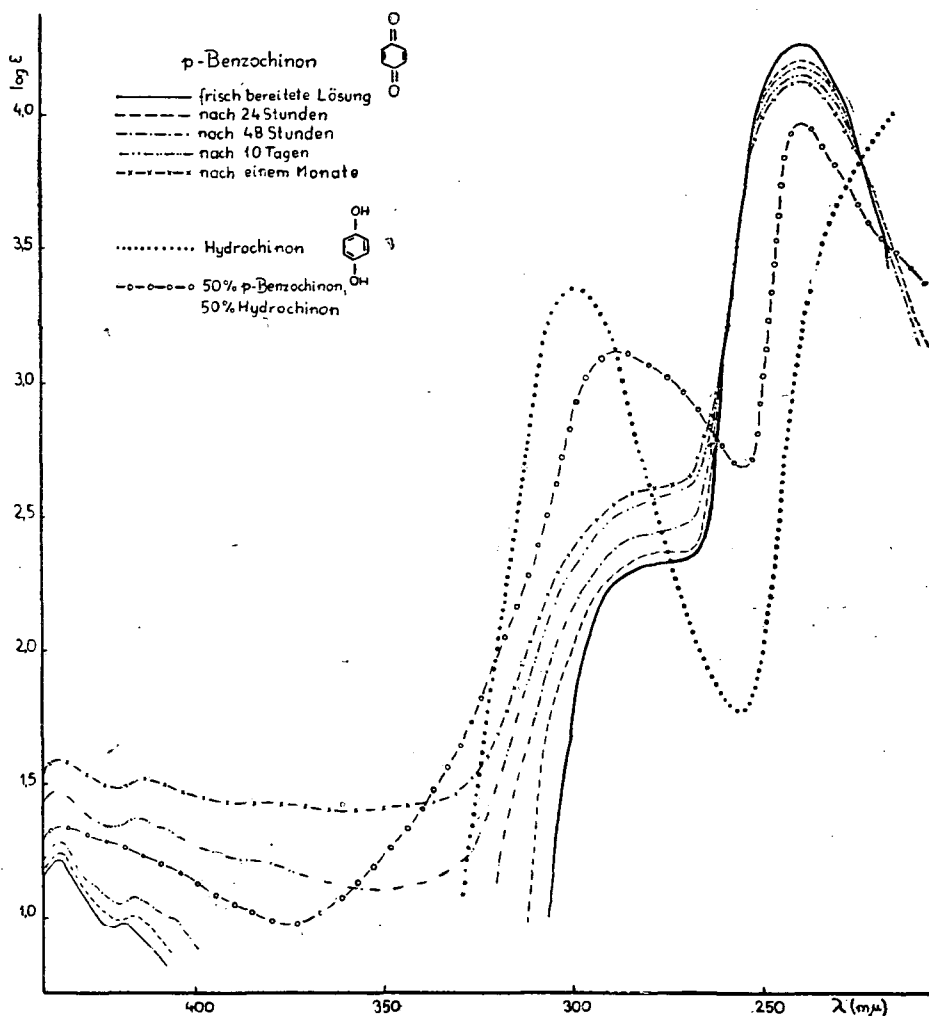


Fig. 1

daß die Änderung des p-Chinons unter Bestrahlung mit gestreutem Lichte in einer Verwandlung von p-Chinon in Hydrochinon besteht. Die Kurve 6, die das Absorptionsspektrum einer Mischung von p-Chinon- und Hydrochinon-Lösungen darstellt, scheint diese Annahme zu bestärken. Die gleichen Untersuchungen wurden unter denselben Verhältnissen auch mit wässrigen Lösungen durchgeführt; die Ergebnisse hatten keine besonderen Eigenheiten aufgewiesen. Es wurden ähnliche, aber größere Änderungen gefunden.

Wenn die p-Chinon-Lösungen der unmittelbaren Bestrahlung einer Hg-Lampe unterworfen sind, findet eine auffallende Änderung statt, die aber keine

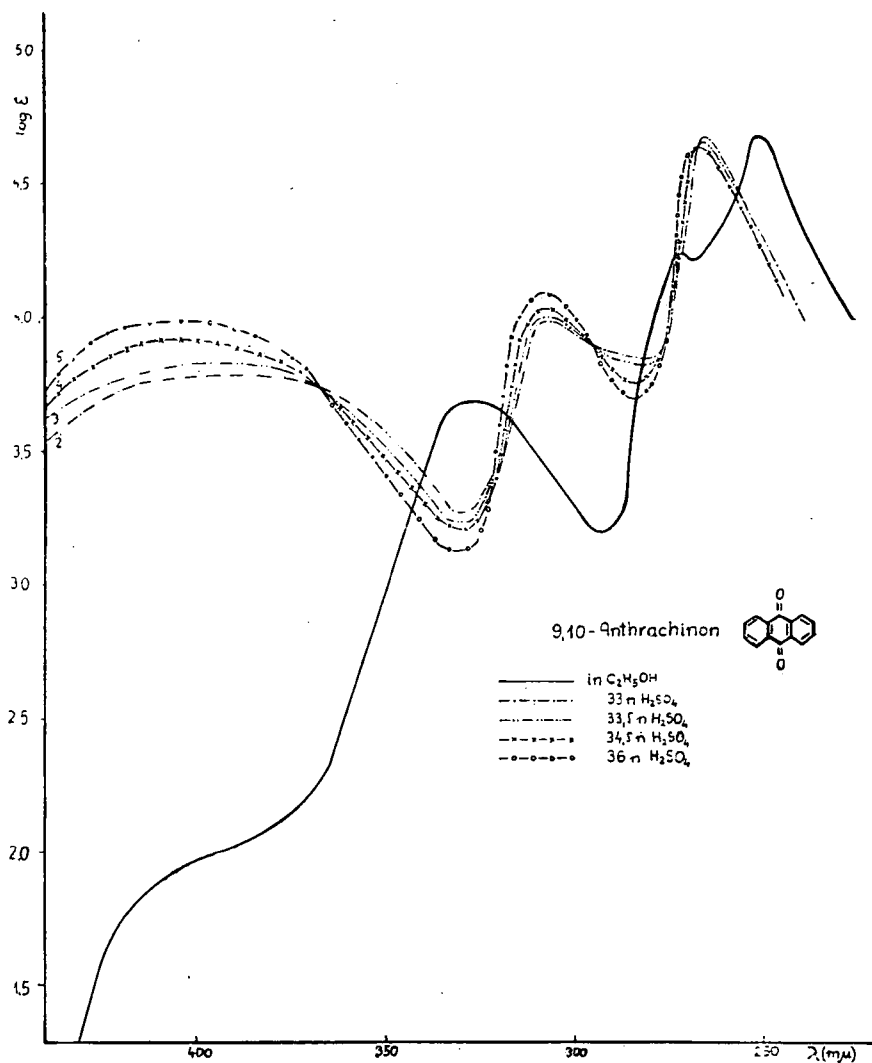


Fig. 2

zeitliche Beständigkeit zeigt. Nach der Bestrahlung nimmt die Extinktion bei einer gegebenen Wellenlänge mit der Zeit ab, bis sie einen Endwert erreicht, der aber größer ist als der Extinktionswert der nicht bestrahlten Lösungen. Möglicherweise verwandelt sich p-Chinon unter der intensiven Bestrahlung in erheblichen Mengen in Hydrochinon, im Dunkeln entsteht aber ein neues Gleichgewicht, welches eine kleinere, restliche Hydrochinonkonzentration charakterisiert.

Bei den Absorptionsspektren der übrigen Verbindungen, nämlich 1,4-Naphthochinon, 9,10-Anthrachinon und 5,12-Tetracenchinon wurden mit der

Zeit keine bemerkbaren Änderungen wahrgenommen. Diese höheren Chinone, wie es im Falle des 9,10-Antrachinons bemerkt wurde, zeigen aber in schwefelsäurigen Lösungen ein Verhalten, das sich in einem, von der Säurekonzentration abhängigen Gleichgewicht von chinoidaler und hydrochinoidaler Struktur äußert. Die Fig. 2 stellt die entsprechenden Absorptionskurven dar. Mit der Säurekonzentration läßt sich eine bathochromische und auxochromische Verschiebung der Chinonbanden bei 400 und 307 m μ bemerken, das Auftreten der isobestischen Punkte weist zweifellos auf das erwähnte Gleichgewicht hin.

§ 3. Die Absorptionskurven wurden mit einem Beckman DU-Spektralphotometer bei 20° C gemessen. Die Lösungsmittel wurden in üblicher Weise für spektroskopische Zwecke gereinigt. Tetracenchinon wurde aus Tetracen durch Oxidation mit Chromsäure in Eisessig hergestellt und durch Kristallisation gereinigt. Die übrigen Verbindungen waren p. a. Handelsprodukte, die durch Sublimation und Kristallisation gereinigt wurden. Um die Reinheit der Verbindungen zu kontrollieren, wurden die Absorptionskurven mit den in der Literatur angegebenen Spektren verglichen.

* * *

An dieser Stelle sei Herrn Professor Á. Kiss für das Interesse an diesen Untersuchungen und die Konsultationen herzlicher Dank ausgesprochen.

Literatur

- [1] Klinger, H. und Mitarbeiter: Chem. Ber. 19, 1862 (1886); 24, 1340 (1891.).
Ciamician, G.: Gazz. Chim. Ital. 16, 111 (1886).
Ciamician, G., P. Silber: Chem. Ber. 34, 1530 (1901); 35, 3592 (1902).
- [2] Leighton, P., G. Forbes: J. Am. Chem. Soc. 51, 3549 (1929).
- [3] Braude, E. A., R. Linstead und Mitarbeiter: J. Chem. Soc. 3544, 3548, 3566, 3569 (1954).
Fieser, L., M. Ardao: J. Am. Chem. Soc. 78, 744 (1956).
- [4] Paoloni, L., G. B. Marini-Bettolo: Gazz. Chim. Ital. 87, 395 (1957).

ÜBER DEN EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE AUFLÖSUNG DES ZINKS IN VERDÜNNTEN SÄURELÖSUNGEN

Von I. CSEH, J. BALOG, L. KISS und I. PAULIK

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 25. September 1958)

Es wurde der Einfluß der Temperatur auf die Auflösung des Zinks in 0,001, 0,005 und 0,01 n Lösungen der Salz-, Schwefel- und Zitronensäure untersucht. Die Messungen wurden bei 5°, 15° und 25° C durchgeführt. Im Falle aller drei Säuren konnte eine ausdrückliche Temperaturwirkung festgesetzt werden.

Die einer Temperaturerhöhung um 1° C entsprechende prozentige Veränderung der Temperaturkoeffizienten erwies sich als sehr gering. Aus den Zahlenwerten der Temperaturkoeffizienten, sowie aus den Änderungen derselben lassen sich gewisse Folgerungen ziehen.

Die Auflösungskurven wurden auf Grund der polarographischen Analyse der in bestimmten Zeitpunkten ausgenommenen Proben aufgezeichnet.

§ 1. Einleitung

Die Wirkung der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde — in Verbindung mit der Frage der Auflösung fester Stoffen in Mineralsäuren — von einigen Forschern schon im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts untersucht. Dabei hat SPRING [1], der die Auflösung des Marmors untersuchte, festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Falle der verwendeten Mineralsäuren bei derselben Temperatur immer dieselbe ist, im Falle organischer Säuren aber nur ungefähr das Zwanzigstel des bei den Mineralsäuren gefundenen Wertes beträgt und sich bei einer Erhöhung der Temperatur um 20° C verdoppelt; diese Temperaturabhängigkeit wurde mit Hilfe der Exponentialgleichung $v = k2^{t/20}$ ausgedrückt. Später haben SPRING und AUBEL [2] bezüglich des Zinks mit Bleigehalt (Pb 0,6 %) gefunden, daß die Wirkung der Temperatur im Falle größerer Säurekonzentrationen ausdrücklicher ist, ferner, daß die Kurven sich asymptotisch zur Temperaturachse nähern und unterhalb des Nullpunktes, zwischen 60° und 70°, zu einem gemeinsamen Punkt konvergieren, was zur Folge hat, daß es eine Temperatur gibt, bei welcher keine Wechselwirkung zwischen dem Zink und der Salzsäure auftritt.

Die Meinung von T. ERICSON—AURÉN [3] stimmt mit den diesbezüglichen Festsetzungen von SPRING und AUBEL in hohem Grade überein, er hat aber bei niedrigeren Konzentrationen (0,1 n) keine bemerkenswerte Temperaturwirkung gefunden, was als eine Abweichung von dem Gesetz der Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionen anzusehen ist. Der Fall der niedrigen,

sowie der größeren Konzentrationen wurde von ARRHENIUS [3] mit der Erhöhung der Zahl der angreifbaren Molekeln und mit dem Benehmen der entstehenden konzentrierten Zinksalzlösungen gedeutet.

Der geringe Einfluß der Temperatur auf die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle kann nach ERICSON—AURÉN und PALMEAR [4] auf Grund der Theorie der Lokalströme verständlich werden. BRUNNER [5] beobachtete bei einer Temperaturerhöhung um 10° die anderthalbmäßige Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit, was nach seiner Meinung mit der Verminderung der Diffusionsschicht und der der Zähigkeit der Lösung in Zusammenhang steht. KING, WISHINSKY und BLOODGOOD [6] haben für den Temperaturkoeffizienten im untersuchten Temperaturbereich den Wert 1,2 pro 10°C gefunden. C. V. KING und M. M. BRAVERMAN fanden im Falle der Salzsäure und der Essigsäure zu kleine Werte des Temperaturkoeffizienten, die somit für die Reaktionsgeschwindigkeit nicht als charakteristisch angesehen werden können. Der Temperaturkoeffizient der Auflösungsgeschwindigkeit ist nach den Untersuchungen von DVORKIN und DURDIN [8] bei gewalztem Zink groß, er beträgt ungefähr 7 % pro Grad.

In unserer vorliegenden Arbeit werden die Resultate unserer Untersuchungen bezüglich der Wirkung der Temperatur beim Auflösen des Zinks in verdünnten Säurelösungen zusammengefaßt. Die Durchführung dieser Arbeit haben wir als begründet angesehen, denn die bisherigen Untersuchungen sind mit den verdünnten Lösungen nur wenig beschäftigt gewesen und einige diesbezüglichen Festsetzungen enthalten Widersprüche.

§ 2. Versuchsverfahren

Betreffs der Reinheit und der Abmessungen der bei unseren Versuchen verwendeten Zinkscheiben sei es auf unsere früher publizierten Arbeiten hingewiesen [9], [10]. Die Scheiben wurden bevor durch grobes und dann durch feines (2/0) Metallschmirgelleinen zu glatt geschmirgelt und danach mittels Kohlentetrachlorids entfettet. Nachdem sie in Gummiringe eingefast wurden, haben wir sie — mit Ausnahme einer ihrer Grundflächen — mit gehärtetem Bienenwachs bezogen.

Die so vorbereiteten Scheiben wurden unmittelbar vor dem Beginnen der Versuche 30 Minuten lang in einer 0,01 n Säurelösung gehalten, damit ihre freien Oberflächen bei allen Versuchen beinahe die gleiche Beschaffenheit hatten. Die vorbehandelten Scheiben wurden dann in die Mitte des Bodens eines Flüssigkeitsglases des Volums 3 Liter mittels Bienenwachses befestigt. Das Volum der Säurelösung betrug 2 Liter. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Elektromotors mit der Umlaufzahl 450/Min (± 30 /Min) umgerührt.

Wir haben die Versuche unter Anwendung von 0,001, 0,005 und 0,01 n, mit der Luft in Berührung stehenden Lösungen der Salz-, Schwefel- und Zitronensäure bei 5° , 15° und 25°C ($\pm 0,2^{\circ}\text{C}$) durchgeführt. Die angewendete Salz- und Schwefelsäure der Qualität pro analysi wurde vorher durch Destillation gereinigt.

Die einzelnen Versuchen dauerten 14 Stunden lang; diese Zeitdauer wurde in Perioden geteilt, deren Endpunkte 1/2, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 und

14 Stunden nach dem Beginn der Versuche waren. In allen erwähnten Zeitpunkten haben wir 5 ml Lösungsprobe ausgenommen und ihren Zinkgehalt polarographisch bestimmt. Die Auflösungskurven wurden dann auf Grund dieser Analysen aufgezeichnet.

§ 3. Experimentelle Ergebnisse und ihre Auswertung

Die Resultate unserer unter Anwendung von Salz-, Schwefel- und Zitronensäurelösungen mit den oben erwähnten Konzentrationen durchgeführten Versuche sind in den Tabellen 1—3 enthalten. Auf Grund dieser Daten wurden die Auflösungskurven der Figuren 1—9 aufgezeichnet. (Fig. 1—3 beziehen sich auf Salzsäure-, Fig. 4—6 auf Schwefelsäure-, Fig. 7—9 auf Zitronensäurelösungen; in allen drei Fällen haben die Konzentrationen der Reihe nach die Werte 0,001 n, 0,005 n und 0,01 n.)

Die Auflösungskurven weisen im Falle der Salzsäure und der Schwefelsäure eine ausgeprägte Ähnlichkeit auf. Bei diesen Säuren nahm die ausgelöste Metallmenge linear mit der Zeit zu, wenn die Konzentration 0,001 n betrug. Im Falle der 0,005 und 0,01 n Lösungen trat dagegen eine steile Aufsteigung der Kurven nach der kurzen anfänglichen Induktionsperiode auf, was auf eine bedeutende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit hinweist.

In der letzten Periode der Versuchszeitdauer zeigte sich keine Abweichung der Kurven in Richtung der Abszissenachse bei unseren hier besprochenen Versuchen. Es sei bemerkt, daß wir solche Abweichungen bei den früher publizierten Versuchen [10] beobachtet und mit der erheblichen Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration gedeutet haben. Die Ursache des Umstandes,

Tabelle 1
Die zeitliche Veränderung der ausgelösten Zinkmenge
(in mg/l)

Zeit in Stunden	Konzentration der Salzsäurelösungen								
	0,001 n			0,005 n			0,01 n		
	Temperatur (in °C)								
	5°	15°	25°	5°	15°	25°	5°	15°	25°
1/2	0,8	1,1	1,7	1,2	1,7	2,9	1,86	3,0	4,8
1	1,4	1,95	3,0	2,0	2,0	3,8	3,0	5,0	8,0
2	3,1	3,8	5,0	6,24	10,2	15,1	7,4	13,0	20,0
4	6,3	7,9	10,2	15,0	22,0	33,0	19,3	30,1	37,3
6	9,0	11,0	15,0	21,0	32,0	54,5	32,0	45,0	69,0
8	12,5	15,2	20,0	35,2	49,0	75,0	47,0	70,4	110
10	16,8	19,0	25,2	54,4	72,0	95,0	68,0	97,2	114
12	18,0	22,1	27,5	66,0	92,0	116,9	80,9	125,1	166
14	19,4	24,0	30,5	79,0	104,4	134,0	93,0	140,0	186,4

Tabelle 2
Die zeitliche Veränderung der ausgelösten Zinkmenge
(in mg/l)

Zeit in Stunden	Konzentration der Schwefelsäurelösungen								
	0,001 n			0,005 n			0,01 n		
	Temperatur (in °C)								
	5°	15°	25°	5°	15°	25°	5°	15°	25°
1/2	0,7	0,95	1,45	1,0	1,5	2,6	1,7	2,7	4,2
1	1,05	1,4	2,2	1,2	2,1	5,1	2,4	3,4	7,0
2	2,4	3,1	4,52	3,0	5,5	11,2	4,0	6,2	15,2
4	5,5	6,7	8,5	6,9	12,5	28,0	8,5	18,8	37,0
6	8,1	9,1	13,0	18,0	27,0	46,5	22,0	32,0	60,0
8	10,8	13,5	16,0	33,2	42,0	67,4	36,0	51,0	81,4
10	14,3	16,2	19,3	42,0	55,0	85,0	48,2	75,0	112,1
12	15,0	16,0	21,5	51,3	70,0	97,0	60,9	95,0	113,2
14	17,2	19,8	23,0	60,8	89,2	111,0	71,0	111,0	170,0

Tabelle 3
Die zeitliche Veränderung der ausgelösten Zinkmenge
(in mg/l)

Zeit in Stunden	Konzentration der Zitronensäurelösungen								
	0,001 n			0,005 n			0,01 n		
	Temperatur (in °C)								
	5°	15°	25°	5°	15°	25°	5°	15°	25°
1/2	9	6,2	—	6,5	4,6	3,4	10,6	15,5	4,6
1	4,6	7,2	3,8	10,1	7	7,8	13,1	—	7,8
2	7	7	6,2	13,1	10,6	20	15,9	17,9	19
4	18,2	—	11	27	25	31	21	46	39
6	11,9	13,5	14,3	38	29	50	32	50	56
8	14,3	14,3	14,7	40	40	59	35	68	73
10	14,3	19,1	19	38	55	68	48	86	91
12	17,9	—	22	42	66	77	55	104	116
14	20	—	31	62	88	89	59	114	158

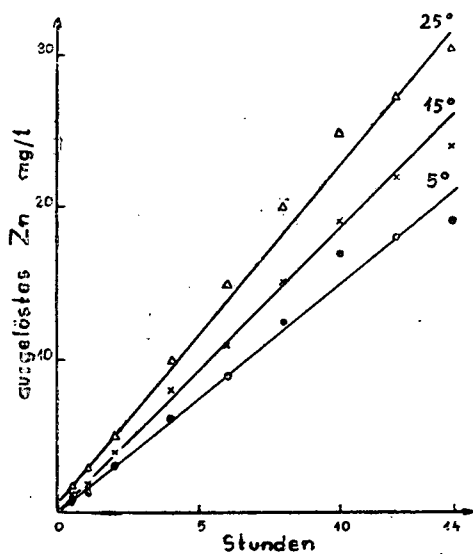


Fig. 1

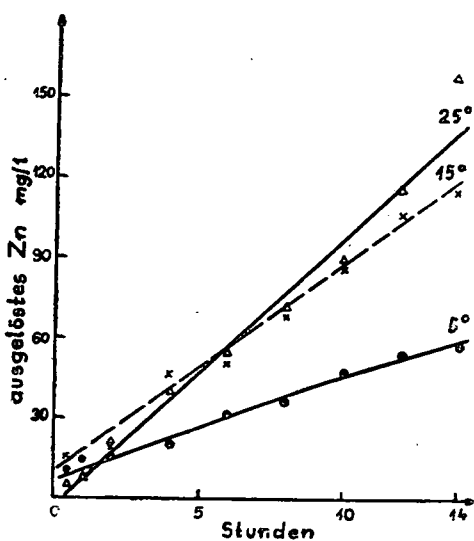


Fig. 2

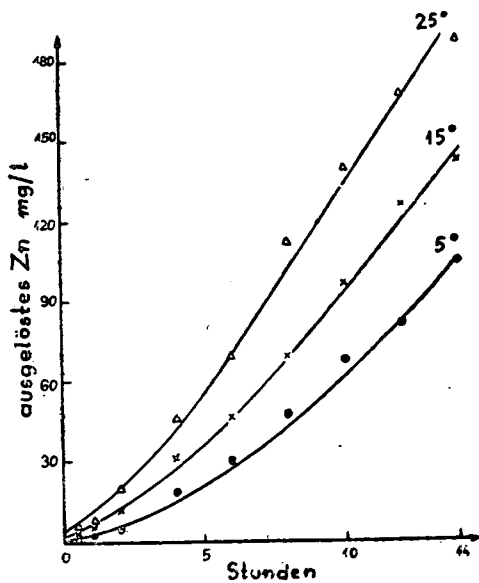


Fig. 3

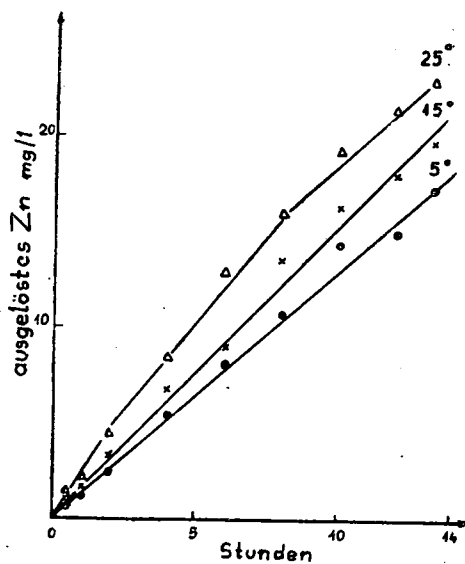


Fig. 4

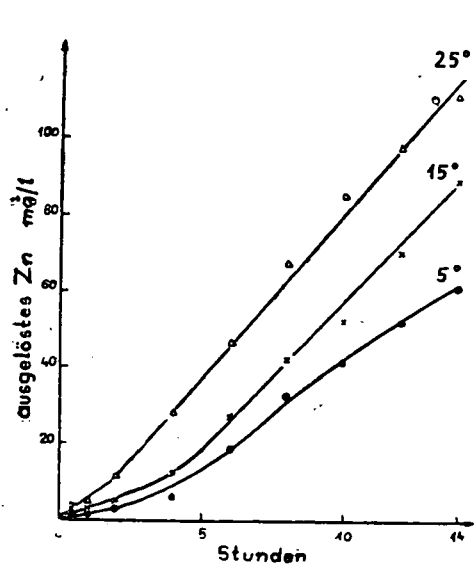


Fig. 5

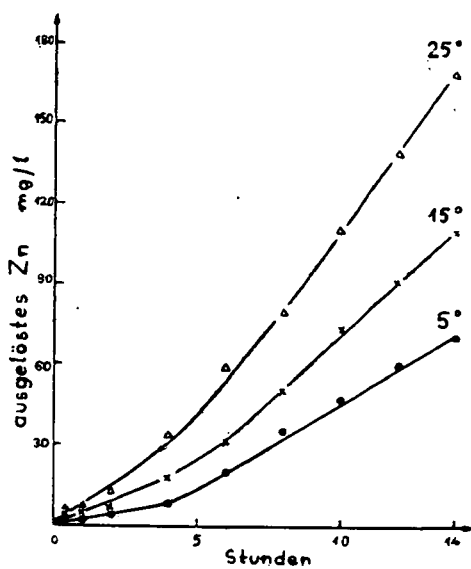


Fig. 6

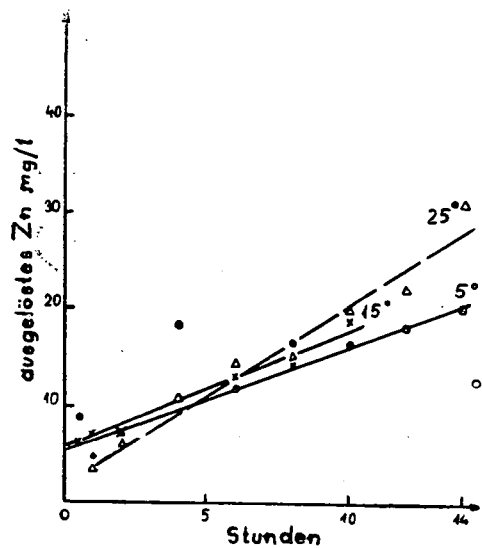


Fig. 7

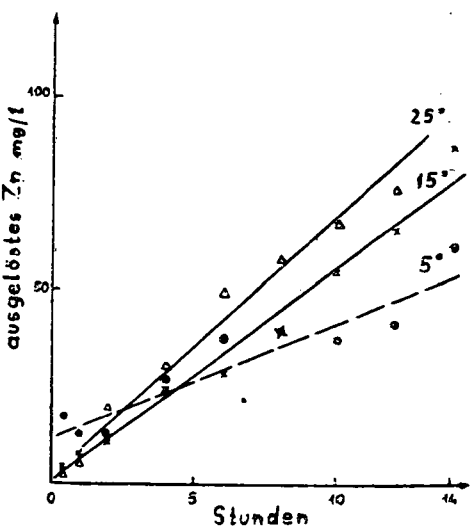


Fig. 8

daß jetzt sich die Reaktionsgeschwindigkeit in der letzten Periode des Versuches nicht vermindert hat, liegt unseres Erachtens darin, daß nun ein größeres Lösungsvolum (2000 ml) verwendet wurde, was zur Folge hatte, daß der p_H -Wert der Lösung während des Versuches nicht wesentlich abnahm. Diese Festsetzung wird auch durch die sich auf die Zitronensäurelösungen beziehenden, von uns bestimmten p_H -Werte (Tabelle 4) begründet, die besonders im Falle der Konzentrationen 0,005 und 0,01 n sehr überzeugend sind.

Bei der Zitronensäure nimmt die ausgelöste Zinkmenge im Falle aller drei untersuchten Konzentrationen linear mit der Zeit zu; einige stark abweichende Analysendaten hängen mit dem Meßfehler zusammen.

Betreffs der Wirkung der Temperatur können auf Grund unserer Versuchsergebnisse die Folgenden festgesetzt werden: Bei der Salz- und Schwefelsäure liegen die den höheren Temperaturen entsprechenden Auflösungskurven im Falle aller drei Konzentrationen höher. Die Untersuchung der Steilheit der Kurven

zeigt, daß die Steilheit bei der Erhöhung der Temperatur zunimmt, was eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet. Der Verlauf der sich auf die Salz- und Schwefelsäure beziehenden Kurven zeigt auch, daß die Reaktionsgeschwindigkeit schon vom Anfang des Versuches an für verschiedene Temperaturen verschieden ist. Im Falle der Zitronensäurelösungen ist dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit im ersten Drittel der Versuchszeitdauer für alle untersuchten Temperaturen beinahe identisch, und nur dann treten die bei der Salz- und Schwefelsäure beobachteten Abweichungen der Reaktionsgeschwindigkeiten auf.

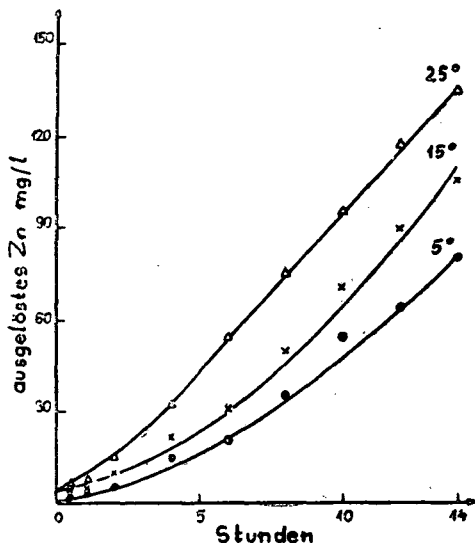


Fig. 9

Tabelle 4

Die Veränderung der p_H -Werte mit der Temperatur

Temperatur in °C	pH-Werte		
	Konzentration der Zitronensäurelösungen		
	0,001 n	0,005 n	0,01 n
5°	4,87	3,6	3,22
15°	—	3,7	3,4
25°	4,52	3,75	3,45

Tabelle 5
Temperaturabhängigkeit der Auflösung des Zinks in Säuren

Säuren	Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten			Temperaturkoeffizienten	
	5° C	15° C	25° C	k_{15°/k_{5°	$k_{25^\circ}/k_{15^\circ}$
0,005 n H ₂ SO ₄	0,137	0,211	0,375	1,61	1,78
0,005 n HCl	0,191	0,287	0,470	1,5	1,63
0,005 n Zitronensäure	0,298	0,300	0,361	1,02	1,2

Zwecks der quantitativen Auswertung der Temperaturwirkung wurden die Geschwindigkeitskonstanten im Falle der 0,005 n Säurelösungen für verschiedene Temperaturen auf Grund der Formel $k = \frac{2,3 V}{At} \log \frac{a}{a-x}$ berechnet [6] und ihre Mittelwerte in Tab. 5 zusammengestellt. Aus diesen Werten wurden dann die Größen der Temperaturkoeffizienten, d. h. die Quotienten k_{15°/k_{5° und $k_{25^\circ}/k_{15^\circ}$ berechnet (Tabelle 5), die die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit für eine Temperaturerhöhung um 10° C angeben. Nach den so erhaltenen Daten ist die Zunahme des Temperaturkoeffizienten für eine Temperaturerhöhung von 10° C bei allen drei Säuren gering: die Zunahme beträgt bei der Salz-, Schwefel- bzw. Zitronensäure der Reihe nach 1, 0,86 bzw. 1,70 %.

Der Temperaturkoeffizient ist dem Zahlenwert nach bei der Schwefelsäure am größten und bei der Zitronensäure am kleinsten; auch bezüglich der relativen Zunahme der zu verschiedenen Temperaturen gehörenden Geschwindigkeitskonstanten kann dieselbe Reihenfolge festgesetzt werden.

Auf Grund der Auflösungskurven, der Daten der ausgelösten Zinkmengen sowie der Zahlenwerte der Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten steht aber in der obigen Reihenfolge die Salzsäure vor der Schwefelsäure. Eindeutige Folgerungen in Bezug auf die Wirkung der Temperatur auf die Auflösung der Metalle können also aus den Werten des Temperaturkoeffizienten nicht gezogen werden. Wir können aber die Festsetzungen von KING und BRAVERMAN [7], nach denen man auf Grund der Werte der Temperaturkoeffizienten nichts charakteristisches betreffs der Temperaturabhängigkeit des Auflösungsvorganges aussagen kann, nicht gänzlich annehmen, denn es gibt doch Möglichkeiten, aus den erwähnten Werten und aus den Veränderungen derselben gewisse Folgerungen zu ziehen.

Mit Rücksicht darauf, daß diese Frage — unseres Erachtens — eng mit der eingehenden Analyse der Geschwindigkeitskonstanten zusammenhängt, beabsichtigen wir in der näheren Zukunft uns damit zu befassen.

Schließlich sei es noch bemerkt, daß trotz dem relativ engen Temperaturbereich (20° C) eine ausdrückliche und eindeutige Temperaturwirkung bei unseren Untersuchungen festgesetzt werden konnte. In Falle aller drei Säuren, aller untersuchten Konzentrationen nahmen mit der Temperaturerhöhung sowohl die Menge des ausgelösten Metalls als auch die Geschwindigkeitskonstante

der Reaktion zu. Dies beweist, daß die Temperatur auf die Auflösung des Zinks in Säuren — auch bei sehr geringen Konzentrationen — einen wenn auch kleinen, doch ausdrücklichen Einfluß hat, was mit den Festsetzungen von ERICSON—AURÉN [3] bezüglich dieser Konzentrationen in Widerspruch steht.

* * *

Wir möchten Herrn Prof. Dr. Á. Kiss, der uns die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat, unseren besten Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Spring, W.: Z. phys. Chem. **1**, 209 (1887).
- [2] Spring, W., E. van Aubel: Z. phys. Chem. **1**, 465 (1887).
- [3] Ericson-Aurén, T.: Z. anorg. Chem. **27**, 209 (1901).
- [4] Ericson-Aurén, T., W. Palmear: Z. phys. Chem. **39**, 1 (1902).
- [5] Brunner, E.: Z. phys. Chem. **47**, 56 (1904).
- [6] King, C. V., H. Wishinsky, H. Bloodgood: J. Am. Chem. Soc., **68**, 238 (1946).
- [7] King, C. V., M. M. Braverman: J. Am. Chem. Soc. **54**, 1750 (1932).
- [8] Dvorkin, K. A., Ja. V. Durdin: Vestn. Lening. Univ., No 4 (1956).
- [9] Cseh, I., J. Balog, L. Kiss: Acta Phys. et Chem. Szeged **3**, 64 (1957).
- [10] Cseh, I., J. Balog, L. Kiss: Magyar Kém. Foly. **64**, 185 (1958).

DIE REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT EINIGER SCHIFF-BASEN MIT JODMETHYL

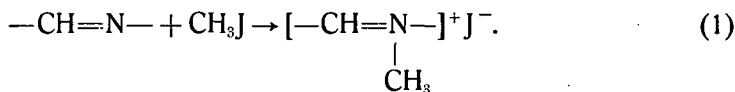
Von J. HIRES und L. SÁSKA

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 26. September 1958)

Es wurde die Geschwindigkeit der Jodmethyl-Addition von einigen aromatischen und aliphatischen Schiff-Basen untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei 25° und 50° C gemessen. Aus den bei beiden Temperaturen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten wurde die Reaktionswärme des Vorganges ausgerechnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von den einzelnen Substituenten und ihrer Stelle beeinflusst.

Auf den Stickstoff der Doppelbindung $C=N$ der Schiff-Basen lassen sich Alkylhalogenide leicht additionieren. Die Geschwindigkeit des Vorganges ist in alkoholischem Mittel durch die elektrometrische Titration der in die Lösung geratenden Jodionen leicht verfolgbar, da deren Menge äquivalent mit der reagierten Schiff-Base ist:



Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von dem freien Elektronenpaar des Stickstoffes der $C=N$ Doppelbindung, d. h. von dessen Ladungsdichte bestimmt. Bei aromatischen Systemen besteht zwischen den π Elektronen des Phenylringes und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffes infolge des elektromeren Effektes eine Wechselwirkung. Bei nicht-substituierten Derivaten muß man in erster Annäherung diese Wirkung berücksichtigen. Bei aliphatischen Derivaten ist das Elektronenpaar des Stickstoffes infolge der elektronenabstoßenden Wirkung der Paraffinkette noch weniger in Anspruch genommen, und demzufolge ist es zu erwarten, daß bei Schiff-Basen mit Paraffinkette die Geschwindigkeit der Methyljodid-Addition die der entsprechenden aromatischen Schiff-Basenverbindungen (Benzalanilin) übertrifft.

Als Folge der in dem aromatischen Ring vor sich gehenden Substitution tritt die induktive Wirkung der Substituenten ebenfalls auf, und so muß zwei Effekten Rechnung getragen werden. Abhängig sowohl von der Stelle der Substitution, als auch von dem Charakter der Substituenten kann als Resultat beider Wirkungen die Elektronendichte des Stickstoffes der Azomethin-Bindung ab- oder zunehmen. Demzufolge, mit den nicht-substituierten aromatischen Derivaten (Benzalanilin) in Vergleich gestellt, wächst oder verringert sich die Geschwindigkeit der Methyljodid-Addition der Derivative.

Nach der Erfahrung von HERTEL und SCHINZEL [1] übt die Substitution des Anilinringes eine verhältnismäßig größere Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, als die sich auf dem Aldehydhydring durchgeführte Substitution.

Tabelle 1

	Verbindung	k. min ⁻¹		ΔH cal.
		20°C	50°C	
1.	Benzalanilin	0,00554	0,0300	12400
2.	2-Nitrobenzalanilin	0,00436	0,0200	11620
3.	3-Nitrobenzalanilin	0,00519	0,0220	9009
4.	4-Nitrobenzalanilin	0,00350	0,0175	12300
5.	2-Oxybenzalanilin	0,0045	0,0186	11560
6.	4-Oxybenzalanilin	0,0106	0,0388	9926
7.*	4-Methoxybenzalanilin	—	0,028	—
8.	Benzal-3-nitroanilin	0,00157	0,00366	6476
9.*	Benzal-4-nitroanilin	—	0,0012	—
10.*	Benzal-4-methoxyanilin	—	0,033	—
11.*	Cinnamalanilin	—	0,0086	—
12.*	4-Nitrocinnamalanilin	—	0,0080	—
13.	Benzal- α -naphthylamin	0,00857	0,0226	7423
14.	Buthyldenbuthylamin	0,0147	0,104	14965
15.	Buthyldenalanilin	0,00455	0,0223	12610

Die Ergebnisse unserer Messungen wurden auf Tabelle 1 dargestellt, ergänzt durch die Daten von HERTEL und SCHINZEL.

Auswertung der experimentellen Resultate

Es kann festgesetzt werden, daß die Geschwindigkeit der Methyljodid-Addition des Buthyldenbuthylamin (Verbindung 14) — betreffs der Größenordnung — die entsprechende aromatische Basenverbindung (Verbindung 1) übertrifft. Dies stimmt mit dem auf theoretischem Gebiet erwarteten Ergebnis überein. Der bei dem Buthyldenalanilin (Verbindung 15) erhaltene Wert zeigt, daß der Einfluß der Paraffinkette des Aldehydteiles nur in geringem Maße wirksam ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den aromatischen Anteil beeinträchtigt. Die in das aromatische Aldehydmolekül in ortho- oder para-Stellung substituierte NO₂-Gruppe (Verbindung 2 und 4) verringert die Geschwindigkeit im Vergleich mit dem Benzalanilin in größerem Maße als die in meta-Stellung (Verbindung 3). Infolge des positiven Charakters des Stickstoffes der NO₂-Gruppe, tritt eine, gegen die Nitrogruppe gerichtete induktive Wirkung auf, die zur Verminderung der Elektronendichte des aromatischen Kerns führt. Der positive Charakter des Stickstoffes der Nitrogruppe bestimmt auch die Richtung des elektromeren Effekts, was vor allem zu der weiteren Verminderung der Elektronendichte der o-, p-Stellung führt. Wesentlich größer ist die geschwindigkeitsverringende Wirkung der Nitrogruppe, wenn wir sie in den Anilinring substituieren (Verbindung 8, 9). Infolge der

* E. Hertel und M. Schinzel: Z. phys. Chem. 48 289 (1941).

sich gegen die Nitrogruppe gerichteten, induktiven Wirkung übt in erster Reihe die o-, p-, in zweiter Reihe die meta-stellige Substitution die größte elektronenanziehende Wirkung auf das freie Elektronenpaar des Stickstoffes aus.

Die gegen das Phenol-Hydroxyl gerichtete induktive Wirkung ist kleiner als der infolge des freien Elektronenpaares des Sauerstoffes vom Hydroxylsubstituenten auftretende, gegen den aromatischen Kern gerichtete elektromere Effekt. Da der elektromere Effekt größer ist als die induktive Wirkung, wächst in der, von der Hydroxylgruppe gerechneten o-, p-Stellung die Elektronendichte des aromatischen Kernes an, demzufolge wird das Elektronenpaar des Stickstoffes der Azomethinbindung ebenfalls weniger in Anspruch genommen. Im Vergleich mit dem Benzanilin muß daher die Jodmethyl-Reaktionsgeschwindigkeit des 2-Oxybenzanilins und des 4-Oxybenzanilins zunehmen. Dies tritt auch bei dem p-Derivat tatsächlich ein (Verbindung 6). Bei Verbindung 5 bildet sich zwischen den Hydroxylsubstituenten in o-Stellung und dem Stickstoff der Azomethinbindung eine Wasserstoffbrücke aus, die die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert.

Experimenteller Teil

Wir ließen die Schiff-Basen und das Methyljodid in Alkohol von 96% reagieren. In der Reaktionsmischung betrug die Konzentration der Schiff-Base, 0,05 bzw. 0,25 Mol, die des Methyljodids 0,15 Mol. Die Reaktion wurde bei 25 und 50°C in Thermostat durchgeführt. Das entstandene Jodidion wurde potentiometrisch titriert, mit 0,1 molarem Silbernitrat. Die der Reaktionsmischung entnommene Probe wurde mit Eiswasser auf zweifaches Volumen verdünnt, mit der Absicht, bei der 5–6 Minuten dauernden Titration die Ungenauigkeit zu vermeiden. Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit wurden mit der bekannten bimolekularen Gleichung ausgerechnet:

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (2)$$

Die Reaktionswärme ergibt sich aus der Gleichung

$$\Delta H = 4,573 \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1} \quad (3)$$

Die Darstellung der Verbindungen ging folgendermaßen vor sich:

Benzalanilin. Wir ließen eine äquimolare Menge von Benzaldehyd und Anilin in Alkohol reagieren. Aus 70%-igem Alkohol kristallisiert. Schmp. 51,5°C.

2-Nitrobenzanilin. Darstellbar aus äquimolaren Mengen von 2-Nitrobenzaldehyd und Anilin in alkoholischem Mittel auf Wasserbad erwärmt. Aus Alkohol kristallisiert. Schmp. 66,5°C.

3-Nitrobenzanilin. Entsteht aus 3-Nitrobenzaldehyd und Anilin, auf Wasserbad erwärmt, in alkoholischem Mittel. Aus Alkohol kristallisiert. Schmp. 65,5°C.

4-Nitrobenzanilin. Es entsteht, wenn die zwei Komponenten auf Wasserbad in alkoholischem Mittel erwärmt werden. Aus Ligroin kristallisiert. Schmp. 91°C.

Benzal-3-nitroanilin. Wir wärmen die äquimolare Mengen von Benzaldehyd und Metanitroanilin in alkoholischem Mittel auf Wasserbad. Aus Zyklohexan kristallisiert. Schmp. 71°C.

2-Oxybenzalanilin. Entsteht durch Erwärmung der Komponenten auf Wasserbad in Ätherlösung. Aus Alkohol kristallisiert. Schmp. 73°C.

Buthylidenbuthylamin. Zu Petroläther-Lösung des Buthylaldehyd dosieren wir langsam, bei Abkühlung mit Eis, das Buthylamin. Die Petroläther-Lösung wird vom Wasser abgesondert und über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Siedep. 141—144°C, n_D^{25} : 1,4211.

Buthylidenanilin. Dem Anilin wird bei Abkühlung mit Eis Buthylaldehyd zugefügt. Es wird vom Wasser abgesondert, getrocknet, schließlich unter reduziertem Druck destilliert. Siedep. 84—87°C (7—8 Hg mm.), n_D^{25} : 1,5765.

* * *

Herrn Prof. DR. Á. KISS, dem Dierektor dem Instituts sprechen wir für seine wertvollen Ratschläge auch hier unseren besten Dank aus.

Literatur

- [1] Hertel, E., M. Schinzel: Z. phys. Chem. 48, 289 (1941).

HYDROGEN BONDING EFFECT ON THE ABSORPTION SPECTRUM OF SOME SCHIFF-BASES

By J. HIRES

Institute for General and Physical Chemistry, The University, Szeged

(Received September 1, 1958)

The electronic absorption spectra of N,N'-bis/salicylidene/ethylenediamine, N-salicylideneaniline and of N-salicylidenebenzylamine were determined in ethanol and hexane. In the absorption spectra of these compounds, in ethanol, there appears a long-wave length absorption band. The intensity of the long-wave length absorption bands has been measured also in the mixture of hexan-ethanol. The measures prove that the appearance of these long-wave lengths is to be attributed to the effects of hydrogen bonding between the ethanol and the solved molecules. The long-wave length bands appear also in dioxane and pyridine, however, with a considerably less intensity.

It is well-known that the OH group may produce intramolecular or intermolecular hydrogen bond. In case of the hydrogen bond formation, the stretching vibrations of the infrared absorption spectra due to the OH group are shifted to lower frequencies. The OH group, producing the intermolecular hydrogen bond, shows a broad absorption band at $3445\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. The intermolecular hydrogen bond is broken by dilution, so is the intensity of the characteristic infrared absorption band. If the OH group produces intramolecular hydrogen bond, the intensity of the characteristic bands ($3200\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ and $3570\text{--}3445\text{ cm}^{-1}$) is not broken by dilution.

The effect of the intermolecular hydrogen bond may be seen also on the electronic absorption spectra. This is manifested by the anomalies of the effects of the solvents. It is known from experience that changing the solvent from hexane, heptane cyclohexane to ethanol, pyridine, ether etc. the absorption bands may be shifted relatively to shorter or longer waves, the frequency of other bands remains, its intensity, however, grows. According to the examinations of BABA and NAGAKURA, BREALEY and KASHA, MCCONNEL, HIRT and HALVERSON [1], [2], [3], [4], [5] and of other authors between the molecules having a lone pair of electrons and containing a relative electronegative atom (phenol, cresols, pyridazin, benzophenon) and the molecules of the solvent (pyridine, ethanol, ether etc.) a hydrogen bonding complex may occur. The absorption bands of relatively low intensity which, in ethanol as compared to their position measured in the hexane, are shifted to shorter wave lengths, are called blue-shift bands by MCCONNEL. These blue-shift bands, as experience proves, appear in molecules containing carbonyl, azo, thycarbonyl and other similar groups and their origin is to be attributed to $n\rightarrow\pi^*$ singlet-

singlet transitions. In a planar, conjugated molecule the $n \rightarrow \pi^*$ transition is due to an excitation of an n -electron from an orbital symmetric to the molecular plane, to an antibonding π^* molecular-orbital, antisymmetric to the molecular plane.

If the absorption bands, by changing the solvents (from hexane to ethanol or ether), are shifted to the longer wave lengths, then these bands are called red-shift bands and their appearance is attributed to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions [7], [8].

According to BREALEY and KASHA in the formation of the hydrogen bond, in blue-shift, the solved molecule plays the role of hydrogen acceptor, while in red-shift that of hydrogen donor.

Discussion

Examining the electronic absorption spectra it was observed that the spectra of Schiff-bases containing OH group on the benzene-ring in ortho or para position to the aldehyde group, a long wave length band of low intensity appears in ethanol, between 420–408 $m\mu$ [8], [9], [10]. However, it was noted if the hydrogen of the OH group is substituted by CH_3 methyl group then this long wave length band of low intensity can not be observed. Thus it is not to be found, in ethanol solution, in the absorption spectra of N-/2-methoxybenzylidene/aniline and of N-/4-methoxybenzylidene/aniline. TSUCHIDA and TSUMAKI [9] drew the conclusion from this observation that this long wave length absorption band is due to the intramolecular hydrogen bond occurring between the hydrogen of OH group and the double bonded nitrogen of the $CH=N$ azomethine. KISS, BÁCSEAI and VARGA [8] have attributed the band to the arising of the chinoidal and benzoidal mesomer system and to its excitation. In our opinion the band fails to appear in the etherification because the arising of the benzoidal and chinoidal mesomer systems is inhibited.

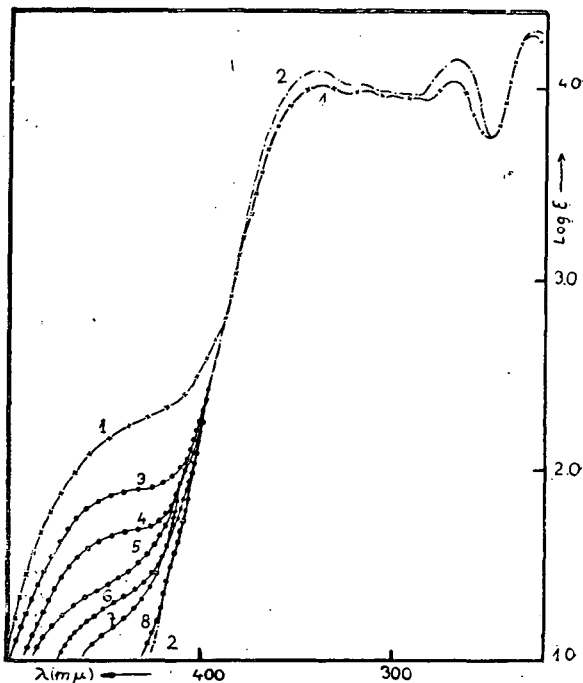


Fig. 1. The absorption spectrum of N-salicylideneaniline in ethanol (curve 1), hexane (curve 2), pyridine (curve 5), dioxane (curve 7) and hexanol solvent (curve 3, 4, 6, 8). Ethanol concentrations: Curve 3, 8.44 M; curve 4, 5.11 M; curve 6, 2.00 M; curve 8, 0.29 M.

Papers of H. BABA, G. J. BREALEY and M. KASHA drew our attention to study the absorption spectra of Schiff-bases mentioned above in ethanol, dioxane, pyridine and in the mixture of hexan-ethanol. The measures indicate that the first band of the long wave length is the result of the hydrogen bond formed between the molecules of the solvent and those of the solved Schiff-bases derivatives.

Fig. 1 shows the absorption spectra of the N-salicylideneaniline. In ethanol and hexane the complete absorption spectra were determined while in dioxane, pyridine and in the mixture of hexan-ethanol merely the long wave length band appearing about $440\text{ m}\mu$. It can be stated that the band of $440\text{ m}\mu$ appearing in ethanol, hexane and pyridine fails in hexane (Fig. 1, curve: 1, 2, 5 and 7). The two short wave length bands, in ethanol solution compared to the hexane solution are slightly shifted towards the long wave lengths ($269, 228\text{ m}\mu$ and $267, 225\text{ m}\mu$ respectively). The intensity of the band about $440\text{ m}\mu$ measured in the mixture of hexan-ethanol decreases if the concentration of the ethanol is diminished. This absorption band appears relatively with a slight intensity in the dioxane and pyridine (Fig. 1, curves: 5 and 7). It is noteworthy that the effect of dioxane and pyridine on the absorption spectra hardly differs from that of the mixture of the 2 M ethanol-hexan. As the infrared absorption spectra of N-salicylideneaniline

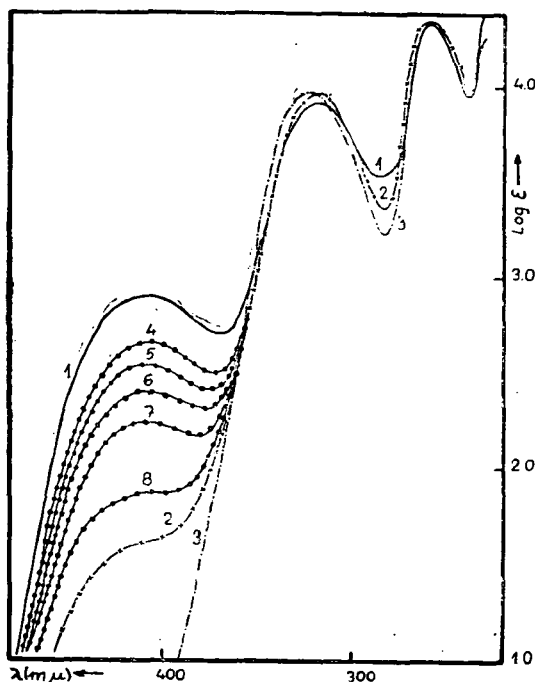


Fig. 2. The absorption spectrum of N-salicylidenebenzylamine in ethanol (curve 1), dioxane (curve 2), hexane (curve 3), pyridine (curve 8) and hexan-ethanol solvent (curve 4, 5, 6, 7). Ethanol concentrations: Curve 4, 10.10 M; curve 5, 8.60 M; curve 6, 5.11 M; curve 7, 2.0 M.

[11], [12], [13] and other methods prove the formation of the intermolecular hydrogen bond between the hydrogen of the OH group and the nitrogen of azomethin, presumably this intermolecular bridge-bond, in ethanol, dioxane and pyridine, is but partly solved due to the effect of the solvent. Between the intramolecular complex and the solved substance, as well as the intermolecular hydrogen bond formed among the molecules of the solvent an equilibrium occurs. In ethanol, however, the lone pair of electrons of the oxygen of the ortho positioned OH group may produce also another hydrogen bond toward the hydrogen of the OH group of the ethanol, and so such a complex may be formed wherein there are two hydrogen bonds. There is no possibility of such formation in dioxane and pyridine. This assumption may account for the observation that in the present case the effect of the solvent is of a smaller degree than observed by other authors where there is no possibility of a formation of the intramolecular hydrogen bond [7].

A phenomenon entirely analogous with the latter can be noticed on the absorption curves of the N-salicylidenebenzylamine (Fig. 2) and of the N, N'-bis/salicylidene/ethylenediamine (Fig. 3). At both compounds the first band of the long wave lengths appears about 408 $m\mu$ and the diminutive effect of both the pyridine and dioxane on the intensity is less than that of the 2 M ethanol (ethanol in hexane). The bands at shorter wave lengths, however,

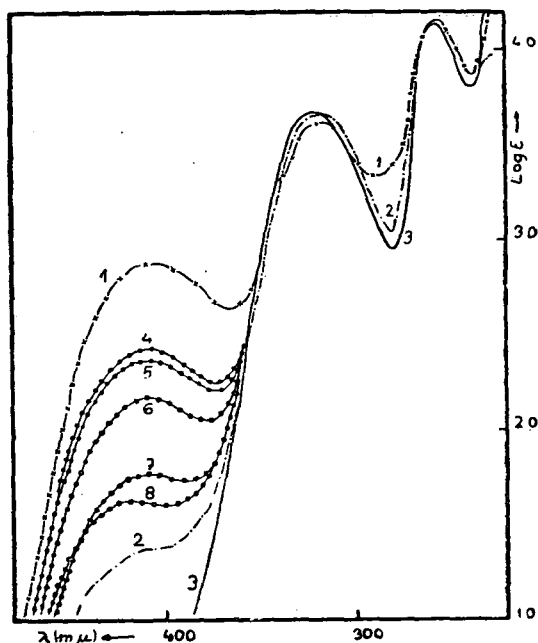


Fig. 3. The absorption spectrum of N,N'-bis/salicylidene/ethylenediamine in ethanol (curve 1), dioxane (curve 2), hexane (curve 3), pyridine (curve 8) and hexan-ethanol solvent (curve 4, 5, 6, 7). Ethanol concentrations: Curve 4, 8.40 M; curve 5, 6.00 M; curve 6, 2.93 M; curve 7, 2.00 M.

behave differently. The maximums of the bands observed in alcohol solution compared to the value measured in the hexane are shifted to the shorter wave lengths.

To study the phenomenon the absorption spectra of several Schiff-bases derivatives will be subjected to examination under identical conditions.

Experimental

The absorption curves were measured with Beckman DU spectrophotometer using 1 cm cell at 25°C. The concentration of the compounds examined ranged from 10^{-3} to 10^{-5} mole/lit. Solvents were purified with the methods described in the literature [14], [15], [16].

* * *

I wish to express my thanks to Professor Á. Kiss for his kind suggestions and help.

References

- [1] Baba, H., S. Nagakura: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **72**, 3 (1951).
- [2] Nagakura, S., H. Baba: J. Am. Chem. Soc. **74**, 5693 (1952).
- [3] Brealey, G. J., M. Kasha: J. Am. Chem. Soc. **77**, 4462 (1955).
- [4] McConnel, H.: J. Chem. Phys. **20**, 700 (1952).
- [5] Halverson, F., R. C. Hirt: J. Chem. Phys. **19**, 711 (1951).
- [6] McMurray, H. L.: J. Chem. Phys. **9**, 231, 241 (1941).
- [7] Baba, H.: Bull. Chem. Soc. Japan. **31**, 169 (1958).
- [8] Kiss, A., G. Bácskai, E. Varga: Acta Chem. et Phys. Szeged. **1**, 155 (1943).
- [9] Tsuchida, R., T. Tsumaki: Bull. Chem. Soc. Japan. **13**, 537 (1938).
- [10] Pauncz, R.: Dissertation, Szeged (1944).
- [11] Hendricks, J. B., O. R. Wulf, G. E. Silbert, W. Liddel: J. Am. Chem. Soc. **58**, 1991 (1936).
- [12] Bonino, G.: Ber. **71**, 141 (1938).
- [13] Bergman, E. D., E. Zimkin, S. Pinchas: Rec. trav. chim, des Pays-Bas. **71**, 68 (1952).
- [14] Shepard, A. F., A. L. Henne: Ind. Eng. Chem. **22**, 356 (1930).
- [15] Leighton, P. A., R. W. Crary, L. T. Schipp: J. Am. Chem. Soc. **53**, 3017 (1931).
- [16] Kraus, C. A., R. M. Fuoss: J. Am. Chem. Soc. **55**, 21 (1933).

RESOLUTION OF DL-ALANINE

By G. BERNÁTH and Z. TUBA

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received September 20, 1958)

The authors succeeded in preparing 3,5-dinitrobenzoyl-DL-alanine in yields appreciably higher than those given in literature. The resolution of the product carried out with the use of quinine, in fair yields, affording preparations of adequate optical purity.

In the course of our research work the necessity of resolving DL-alanine by a well reproducible and easily processable technique arose. Although a great number of chemical and biological methods are known in the literature for preparing optically active forms of alanine, these methods are far from being satisfactory, due to the difficulty of the problem. Namely, most derivatives of alanine are known to form with the conventional resolving agents partial or complete mixed crystals [7, 8] which fact involves considerable difficulties when desiring products of adequate optical purity. In certain cases no products of satisfactory optical purity are yielded by repeated recrystallizations, either. In other cases, difficulties are encountered, due to increased volumes of solvents or to the expensiveness of the resolving agent applied, mainly when processing large quantities.

In the following, a schematic survey will be given of the methods of resolving alanine, carried out by the techniques of preparative chemistry. Processes of resolution by biological methods [13, 14] will not be dealt here.

An appreciable part of the preparative chemical methods of producing optically active forms of alanine carries out the resolution of N-acyl derivatives of DL-alanine by optically active bases.

Of the methods of resolving alanine by salt formation with optically active bases, the FISCHER method deserves to be mentioned [1]. On preparing the brucine salt of benzoyl-DL-alanine, the brucine salt of benzoyl-D(—)-alanine precipitates whereas benzoyl-L(+)-alanine is obtained from the residual salt of the mother liquor, after adequate recrystallization or purifying through formation of its strychnine salt. According to investigations mentioned later, the obtained alanine cannot be considered as optically pure.

A great number of improved modifications of the FISCHER method are known. The resolution of benzoyl-DL-alanine is carried out by POPE and GIBSON [2] similarly with the use of brucine and strychnine, applying the "equilibrium technique", as follows. Two equivalents of benzoyl-DL-alanine are treated with one equivalent of strychnine, in an aqueous solution contain-

ing one equivalent of sodium hydroxide. The strychnine salt of benzoyl-L(+)-alanine precipitates. The residue in the mother liquor, mainly benzoyl-D(—)-alanine, is liberated from traces of strychnine. On the addition of a quantity of brucine equivalent to that of benzoyl-D(—)-alanine calculated on the basis of rotatory power and of sodium hydroxide equivalent to the amount of benzoyl-L(+)-alanine, the brucine salt of benzoyl-D(—)-alanine precipitates from the aqueous solution.

Better results were attained by PACSU and MULLEN [3] by modifying the FISCHER method in that the precipitating alkaloids were applied in the reverse order.

COLLES and GIBSON [4] resolved DL-alanine in form of its m-nitrobenzoyl derivative, applying the previously mentioned "equilibrium technique". Metanitro-benzoyl-D(—)-alanine precipitates on the addition of quinine whilst the L(+)-modification is obtained when adding brucine. These authors carried out as well [5] the resolution of p-nitrobenzoyl-DL-alanine and β -naphthalene-sulphonyl-DL-alanine [6]. The methods suggested, whilst giving fair yields, are rather cumbersome.

GIBSON and SIMONSEN [7], on using the "equilibrium technique", decomposed p-toluene sulphonyl-DL-alanine into its antipodes, forming the brucine and strychnine salts. After an unsuccessful attempt [8], benzene sulphonyl-DL-alanine was resolved by GIBSON and LEVIN [9] with nor-d- ψ -ephedrine. However, this method is of only theoretical interest, due to difficulties in preparing nor-d- ψ -ephedrine.

Of the methods of resolving esters of DL-alanine by optically active acids, the process suggested by COLOMBANO and SANNA [10] is to be mentioned, converting DL-alanine ethylate into its antipodes by d-bromocamphor-sulphonic acid. An appreciably better method was recently published by LAGENBECK and HERBST [11], on resolving the benzylate of DL-alanine by dibenzoyl-D-tartaric acid and D-tartaric acid.

KIPPING and POPE evolved a special method for the resolution of DL-alanine [12], by reacting DL-alanine ethylate with d-hydroxy-methylene camphor. On recrystallizing the obtained product from petroleum ether, d-methylene camphor-l-alanine ethylate precipitates.

The mentioned difficulties in carrying out the listed methods required a supervision of the resolvability of 3,5-dinitrobenzoyl-DL-alanine. Namely, on the basis of resolution methods evolved earlier in this Institute [15], and of other data of literature [16], the conclusion seems to be justified that the decomposition of amino acids into their antipodes may favourably be conducted through their 3,5-dinitrobenzoyl derivatives. The SCHOTTEN—BAUMANN acylation of the appropriate amino acid affords in fair yields the 3,5-dinitrobenzoyl derivatives of amino acids, compounds readily crystallizing. Dinitrobenzoyl groups can be removed of the molecules without any danger of racemization.

SAUNDERS [17] prescribes two minutes as the duration of reaction when preparing the 3,5-dinitrobenzoyl derivatives of DL-alanine and L-alanine. However, the yields given by this author are unsatisfactory. On supervising the data of SAUNDERS, TOWN states 30 minutes as the time of reactions [18], obtaining rather low yields, either. At the dinitrobenzoylation of DL-alanine

and L-alanine, respectively, the yields ranged 63% with respect to the crude product and 49,5% with respect to recrystallized one.

By altering the conditions of reaction, we succeeded in our experiments to obtain a yield of 89,4% with respect to crude product and of 79,8% with respect to recrystallized pure substance. This could be attained, in addition to applying elongated times of reaction, by adding 3,5-dinitrobenzoyl chloride in a benzene solution and by the stepwise addition of a quantity of sodium hydroxide slightly exceeding the theoretic one. In connection with the resolution it is of interest to note that 3,5-dinitrobenzoyl-DL-alanine could not be resolved by brucine whereas the benzoyl [1] and the m-nitrobenzoyl [4] derivatives of alanine were readily resolved by brucine.

After a great number of unsuccessful attempts with many alkaloids from various solvents, the recrystallization of the quinine salt of 3,5-dinitrobenzoyl-DL-alanine from acetone was found best suited. First the quininate of 3,5-dinitrobenzoyl-D(—)-alanine precipitated as poorly soluble salt, affording on repeated recrystallizations from acetone optically pure 3,5-dinitrobenzoyl-D(—)-alanine quininate. From this latter, 3,5-dinitrobenzoyl-D(—)-alanine was liberated by the usual way. The rotatory power of the product was identical to that of an authentic preparation.

The L(+)-modification was liberated from the residual quininate of the mother liquor, by appropriate processing.

Experimental

3,5-Dinitrobenzoyl-DL-alanine

In a three-neck round-bottomed flask of 1000 ml, 10,6 g (0,119 mole) of DL-alanine (analytical grade, Chinoin make) was dissolved in a mixture of 50 ml of benzene, 150 ml of water and 5,2 g (0,130 mole) of sodium hydroxide. On keeping the contents of the flask at a temperature below $+10^{\circ}$, the solution of 27,5 g (0,119 mole) of 3,5-dinitrobenzoyl chloride in 150 ml of benzene and a solution of 5,0 g (0,125 mole) of sodium hydroxide in 150 ml of water were added, during continuous stirring, in a period of one hour. Stirring was then continued for further an hour at room temperature. On separating the benzene phase in a separating funnel, the aqueous solution was treated, under continuous stirring, with 20 ml of concentrated hydrochloric acid added dropwise. The precipitated 3,5-dinitrobenzoyl-DL-alanine was allowed to stand for an hour at room temperature and for two hours at $+4^{\circ}$. On filtering, 30,2 g (89,4%) of white crystalline substance was obtained. Recrystallization from water (about 600 ml) afforded 26,9 g (79,8%) of completely pure compound, m. p. $176-177^{\circ}$ [18].

Preliminary experiments on resolution

In these experiments the acetonic solution of 0,005 mole of 3,5-dinitrobenzoyl-DL-alanine and the acetonic or chloroformic solution of 0,005 mole of a base generally used for resolution were combined, evaporated to dryness and dissolved by an adequate solvent, adding the solvent in small portions. The solution was allowed to stand at room temperature or cooled when re-

quired, until crystals or an oil formed. On separating the crystals by filtration, they were dissolved in water, the resolving base liberated by adding 1,0 N sodium hydroxide, then filtered. The solution was extracted by chloroform, acidified with 1,0 N hydrochloric acid, and the rotatory power of 3,5-dinitrobenzoyl-alanine, precipitated on acidifying the solution, measured in an acetone medium.

3,5-Dinitrobenzoyl-DL-alanine gave with brucine a salt readily crystallizing from water, from a 3:1 mixture of water and methanol, further from methanol. The prepared brucine salt (m. p. 151—153°) proved to be a complete mixed crystal. The liberated 3,5-dinitrobenzoyl-alanine did not show any rotatory power.

Treatment of the aqueous solution of 3,5-dinitrobenzoyl-DL-alanine with cinchonine gave an oil.

On reacting 3,5-dinitrobenzoyl-DL-alanine with strichnine in an aqueous medium afforded an oil. A readily crystallizing substance was obtained in an acetone solution. However, the liberated 3,5-dinitrobenzoyl-alanine proved to be inactive.

The salt formed with quinine separated from an aqueous solution in form of an oil. On recrystallizing from methanol, a crystalline product was obtained. 3,5-Dinitrobenzoyl-alanine liberated from this product was found to be slightly levorotatory. On recrystallizing from an acetone solution, fair resolution was attained. The quinate of 3,5-dinitrobenzoyl-D(—)-alanine precipitated first.

3,5-Dinitrobenzoyl-D(—)-alanine quinate

The solution of 5,66 g (0,02 mole) of 3,5-dinitrobenzoyl-DL-alanine in 25 ml methanol was treated with the solution of 6,49 g (0,02 mole) of water-free quinine in 25 ml of methanol, the solvent removed by distillation, the residual yellowish substance dissolved hot in 70 ml of acetone and the filtered solution allowed to stand for eight hours at room temperature, for four hours at +4° and for further four hours at -20°. Yield on filtering: 3,94 g of sucrose-like yellowish-green crystals, m. p. 202—204°, $[\alpha]_D^{20}$: -101,7° ($c=1,0$; ethylacetate). On evaporating the filtrate to 45 ml, further 1,27 g of substance of identical physical constants was obtained.

Combining both fractions, 5,21 g of substance (85,8%) was repeatedly recrystallized from acetone, affording 4,05 g (66,7%) of optically pure 3,5-dinitrobenzoyl-D(—)-alanine quinate, m. p. 208—209°, $[\alpha]_D^{20}$: -115,3° ($c=1,0$; ethylacetate). Analysis of air-dry substance: N 11,5% (calculated on the basis of formula $C_{30}H_{33}O_9N_5$). Found N 10,9%.

3,5-Dinitrobenzoyl-D(—)-alanine

3,0 g of 3,5-dinitrobenzoyl-D(—)-alanine quinate (repeatedly recrystallized from acetone $[\alpha]_D^{20}$: -115,3°; ($c=1,0$; ethylacetate), m. p. 207—208°) was dissolved in 260 ml of hot water, 1,0 N sodium hydroxide added to decompose the salt, then the slightly alkalified solution allowed to stand at +4° for an hour. On removing the precipitated quinine base (1,7 g) by fil-

tering, traces of quinine were separated by extraction with 2×100 ml of ether, the solution acidified with 2,0 N hydrochloric acid, evaporated to 60 ml under a pressure of 20 mm Hg, and allowed to stand for four hours at room temperature and for further four hours at $+4^\circ$. Yield: 0,87 g of long white needles of 3,5-dinitrobenzoyl-D(—)-alanine of analytical purity. When reducing the volume of the solution to 20 ml by evaporation, further 0,45 g of pure product was obtained. Total yield 1,32 (92,5%), m. p. 178—178,5° [18], $[\alpha]_D^{26}$: $-22,1^\circ$ ($c=3,2$; acetone). Analysis: N calculated on the basis of formula $C_{10}H_9N_3O_7$ 14,84%. N found 14,70%.

Authentic 3,5-dinitrobenzoyl-D(—)-alanine

The solution of 0,50 g (0,00562 mole) of D(—)-alanine (Fluka; analytical grade $[\alpha]_D^{26}$: $-14,5$; $c=2,0$; 6 N HCl) in 7 ml of 1,0 N sodium hydroxide was cooled to $+5^\circ$ and treated under continuous shaking with small portions of a solution of a solution of 1,29 g (0,00562 mole) of 3,5-dinitrobenzoyl chloride in 4 ml of benzene, further of 6 ml of 1,0 N sodium hydroxide, in 20 minutes. On mechanical shaking for 1,5 hours at room temperature, the mixture was slightly acidified with 1,0 N hydrochloric acid and allowed to stand for two hours at $+4^\circ$. Yield: 1,37 g (86,2%) of 3,5-dinitrobenzoyl-D(—)-alanine, m. p. 172—173°. On recrystallizing repeatedly from water, m. p. 177°, $[\alpha]_D^{26}$: $-21,8^\circ$ ($c=2,4$; acetone). Analysis: N calculated on the basis of formula $C_{10}H_9N_3O_7$ 14,84%. N found 15,19%.

3,5-Dinitrobenzoyl-L(+)-alanine

On reducing, by evaporation, the volume of the mother liquor obtained after filtration of the second fraction of 3,5-dinitrobenzoyl-D(—)-alanine quinate to about 30 ml, and allowing the solution to stand at room temperature, 1,45 g of crystalline substance was obtained, mainly consisting of 3,5-dinitrobenzoyl-D(—)-alanine quinate. The mother liquor was evaporated to dryness, the residue dissolved in 40 ml of ethylacetate and the solution allowed to stand for four hours at room temperature, then for further four hours at $+4^\circ$, to afford 3,15 g of greenish yellow microcrystals (mainly consisting of the quinate of 3,5-dinitrobenzoyl-L(+)-alanine m. p. 112—114°. The evaporation of the mother liquor to half volume gave further 1,30 g of substance with identical m. p., raising thus the yield to 4,45 g (73,2%).

Liberation of 3,5-dinitrobenzoyl-L(+)-alanine from the quinate was carried out by the way described at 3,5-dinitrobenzoyl-D(—)-alanine, 1,10 g (87,4%) of 3,5-dinitrobenzoyl-L(+)-alanine being obtained from 2,7 g of 3,5-dinitrobenzoyl-L(+)-alanine quinate. Recrystallization from 20 ml of water gave 0,88 g of optically pure substance, m. p. 177°; $[\alpha]_D^{26}$: $+21,7^\circ$ ($c=1,6$; acetone).

* * *

The authors express their thanks to Mrs. G. BARTÓK—BOZÓKI and to Mrs. M. CSILLIK—SOMFAY for carrying out the microanalyses.

This work has been sponsored by the Factory of Fine Chemicals Reanal, Budapest.

References

- [1] *Fischer, E.*: Chem. Ber. **32**, 2451 (1899).
- [2] *Pope, W. J., C. S. Gibson*: J. Chem. Soc. **101**, 939 (1912).
- [3] *Pacsu, E., J. W. Mullen*: J. Biol. Chem. **136**, 335 (1940).
- [4] *Colles, W. M., C. S. Gibson*: J. Chem. Soc. **1931**, 279.
- [5] *Colles, W. M., C. S. Gibson*: J. Chem. Soc. **1928**, 99.
- [6] *Colles, W. M., C. S. Gibson*: J. Chem. Soc. **125**, 2505 (1924).
- [7] *Gibson, C. S., J. L. Simonsen*: J. Chem. Soc. **107**, 798 (1915).
- [8] *Gibson, C. S., J. L. Simonsen*: J. Roy. Asiatic Soc. Bengal **13**, 191 (1917).
- [9] *Gibson, C. S., B. Levin*: J. Chem. Soc. **1929**, 2754.
- [10] *Colombano, A., G. Sannai*: Atti Accad. naz. Lincei **22**, II. 292 (1913); Chem. Zbl. **84**, II. 1790 (1913).
- [11] *Langenbeck, W., O. Herbst*: Chem. Ber. **86**, 1524 (1953).
- [12] *Kipping, F. B., W. J. Pope*: J. Chem. Soc. **1926**, 494.
- [13] *Neuberg, C., K. Linhardt*: Biochem. Z. **147**, 372 (1924).
- [14] *Price, V. E., J. P. Greenstein*: J. Biol. Chem. **175**, 969 (1948).
- [15] *Kovács, Ö., M. Halmos, G. Bernáth*: Acta Phys. et Chem. Szeged **3**, 118 (1957).
- [16] *Velluz, L., G. Amiard, R. Heymès*: Bull. Soc. chim. France **1954**, 1015.
- [17] *Saunders, B. C.*: Biochem. J. **28**, 580 (1934).
- [18] *Town, B. W.*: Biochem. J. **35**, 578 (1941).

CONTRIBUTION TO THE CORRELATION OF STERIC STRUCTURE WITH DISSOCIATION CONSTANTS IN ORGANIC COMPOUNDS.

III. CARBOXYLIC ACIDS

By L. ÖTVÖS, F. SIROKMÁN and Ö. GAÁL

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received September 20, 1958)

A new synthesis to prepare neopentyl carboxylic acid is described. By determining the dissociation constant of that compound it was possible to demonstrate the influence of the steric effect of β -substituents of aliphatic carboxylic acids on the dissociation constant.

In our foregoing two communications we studied, on one hand, the correlation of the steric effect of the ortho substituents of aromatic amines and the β -substituents of aliphatic amines with basicity, and, on the other hand, the interrelations of the dissociation constants and steric structures of carboxylic acids [1, 2]. HAMMOTH found [3] in the case of α -substituted carboxylic acids that dissociation constants gradually decrease with the rise of the space requirement of substituents. This means in essence that the strength of acids is reduced by the primary steric effect. In a former paper [2] we succeeded in proving exactly that the decrease of dissociation constants of α -substituted carboxylic acids is due, in addition to changes in the inductive effect, also to the primary steric hindrance caused by the entrance of the third substituent. This was proved by the observation that, on introducing the third substituent, dissociation constants decreased in the case of dimethyl and trimethyl acetic acid, respectively, to greater extent than expected on the basis of the changes in inductive effect.

At the time when our former papers were prepared, the dissociation constant of neopentyl carboxylic acid was not determined yet. Thus, it was not possible to examine the correlation of steric effects with dissociation constants in the case of β -substituted carboxylic acids. It was, however, expected that the primary steric effect causes also in the case of β -substituents decreases in the values of dissociation constants of carboxylic acids. This can be readily observed of necessity, namely, substituents of the carbon atom and the carboxyl group possess appreciably weaker inductive effects [4].

On purpose to investigate whether the mentioned decreases in dissociation constants actually exist with aliphatic acids containing one, two or three β -substituents, respectively, *tert*-butyl-malonic diethylate was prepared by the DOX and BYWATER method [5], then neopentyl carboxylic acid obtain-

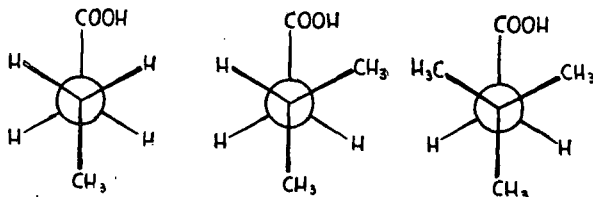
ed by the hydrolysis and decarboxylation of the product. The sodium salt of neopentyl carboxylic acid was prepared as well. SZEPESSY [6] established by measurements of conductivity of a dilution series of the pure acid and of the sodium salt the conductivity of the sodium salt obeys the OMSAGER equation [7]. Accordingly, it was possible to extrapolate to zero concentration. By this way, the value of λ_0 could be calculated, and, in the knowledge of this value, also the conductivity of the neopentylate anion could be calculated, using the Kohlrausch rule. Subsequently, the λ_0 value of the acid was calculated by measurements of conductivity of the hydrogen ion. Then, measuring the conductivity values of the acid in various concentrations, the mean value of data of K determined in various dilutions according to the Ostwald dilution law gave the dissociation constant of neopentyl carboxylic acid ($K=1,0255 \cdot 10^{-5}$).

The dissociation constants of n-butyric acid, isovaleric acid and neopentyl carboxylic acid are disclosed by Table I.

Table I
Dissociation constants of β -substituted aliphatic carboxylic acids in water at 25°

	$10^5 K$	pK_a
n-butyric acid (8)	1,50	4,82
isovaleric acid (8)	1,67	4,78
neopentyl carboxylic acid . . .	1,025	4,998

It appears from the data of Table I that the introduction of the third methyl group in the β -carbon atom caused an appreciable decrease in the value of the dissociation constant which cannot be interpreted by the inductive effect. The decrease of dissociation constant is attributed to the primary steric effect of the three substituents of the β -carbon atom. In each of the three conformations, carboxyl group is surrounded by methyl groups as shown by the following figure:



leading thus to a reduction in the values of dissociation constant. In the case of isovaleric acid also a type of conformation is possible where the carboxyl group in the β -carbon atom is surrounded by a hydrogen atom and a methyl group. Consequently, the steric effect cannot prevail and thus, higher dissociation constant may exist. A similar observation was made in the case of butyric acid, although certain anomaly occurs.

Experimental

Tertiary butyl malonic diethylate

Malonic diethylate (477 g, 2,99 moles) is added to a solution of 60 g (2,6 moles) of sodium in 1300 ml of anhydrous ethanol, the mixture cooled below 5°, and 358 g (2,6 moles) of butyl bromide added within an hour. On allowing the mixture to stand at room temperature for a week, it was refluxed for an hour, ethanol removed by distillation and the salt dissolved in water. The diethylate was extracted with 4 × 50 ml of ether, dried over magnesium sulphate, ether removed by distillation and the residue subjected to fractionation under atmospheric pressure, applying a Widmer-column attachment. B. p. 202–203°. Weight: 90 g.

Neopentyl carboxylic acid

The obtained 90 g of diethylate were refluxed, under stirring, with 140 ml of 50% potassium hydroxide until the mixture becomes homogeneous (in about 30 minutes). On diluting with 50 ml of water, the aqueous azeotrope of the alcohol formed by hydrolysis was distilled, the alkaline solution acidified to pH 1 by concentrated hydrochloric acid and the precipitated potassium chloride filtered. Extracting the solution with 3 × 50 ml, the salt with 50 ml of ether, the combined ethereal solutions were dried over magnesium sulphate and ether removed by distillation. Owing to contamination by malonic acid, the residue solidified at room temperature. The repeated fractionation of the substance afforded 8,7 g of neopentyl carboxylic acid, b. p. 188–190°.

Analysis. Found: C 62,12; H 10,34. Calculated for $C_6H_{12}O_2$ (mol. wt. 116,156; C 62,04; H 10,41).

The sodium salt can be prepared from 1,16 g of neopentyl acid by treatment with the calculated quantity of 0,1 N sodium hydroxide. On evaporating under reduced pressure, traces of water are removed by distillation of the benzene azeotrope, and the residue recrystallized from a mixture of ethanol and ethylacetate.

* * *

Thanks are due to Mrs. K. L. LÁNG for carrying out the microanalyses.

References

- [1] Ötvös, L., F. Sirokmán: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **2**, 118 (1956).
- [2] Sirokmán, F., L. Ötvös: *Ibid.* **2**, 127 (1956).
- [3] Hammonh, G. S., D. H. Hogle: *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 338 (1955).
- [4] Alexander, E. R.: *Principles of Ionic Organic Reactions* (John Wiley, New-York, 1950), p. 8.
- [5] Dox, A. W., W. G. Bywater: *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 731 (1936).
- [6] Szepessy, G.: unpublished communication.
- [7] Omsager, L.: *Phys. Z.* **28**, 277 (1927), **27**, 386 (1926).
- [8] Grunwald, E., E. B. J. Berkowitz: *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4939 (1951).

SYNTHESIS OF SOME N-SUBSTITUTED MALEIC IMIDES.

By B. MATKOVICS, L. FERENCZI and GY. SELMECZI¹

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received September 28, 1958)

A two-step synthesis was evolved by the authors for the preparation of N-aryl and N-allyl maleic imides, yielding in most cases the desired end products. This way of synthesis is of appreciable importance, due to the great biological activity of N-substituted maleic imides as -SH inhibitors. Besides, N-substituted maleic imides are essential initial substances in the pharmaceutical, dye and plastics industries.

VELDSTRA and HAVINGA detected in 1943 the property of coumarine and a great number of other unsaturated lactones to inhibit the growth-promoting effect of naphthyl acetic acid [1], [2]. The compounds investigated by them proved to be —SH inhibitors. Obviously, when in later years substances possessing defoliative properties were needed, they were sought in the first line amongst the —SH inhibiting compounds [3].

In these investigations, N-phenyl maleic imide and its numerous cyclic derivatives proved to be active from this point of view. At the same time, also the mono-, di- and trichloro derivatives of N-phenyl maleic imide, further the N- α -naphthyl, N—2, 4-dichlorobenzyl, N- α -tolyl, N-isopropyl and N-octyl maleic imides were prepared and the activity of these compounds examined by defolative and maize coleoptyl tests. These investigations gave a number of results of interest. It was found among others that, of N—R-maleic imides, N- α -naphthyl maleic imide possesses the strongest activity and that effectiveness disappears in the presence of an aliphatic side chain (N-isopropyl maleic imide being inefficient). According to the investigations, the increase in lipid solubility encourages the effect. The double bond in the centre of the molecule is an indispensable requirement of activity. *E. g.* on saturation of the double bond (N-aryl succinimides) both tests became negative. The inhibiting effect of maleic imides can be suspended by treating the plants with naphthyl acetic acid or cysteine.

The experimental results indicate that the action of both the —SH inhibitors and of other inhibitors can be reverted by auxin substances, serving as an example of extreme interest of competitive inhibition.

The mentioned example is disclosed by Fig. 1.

¹ A part of this paper has been submitted to this Institute by GY. SELMECZI in May 1958 as a contest dissertation.

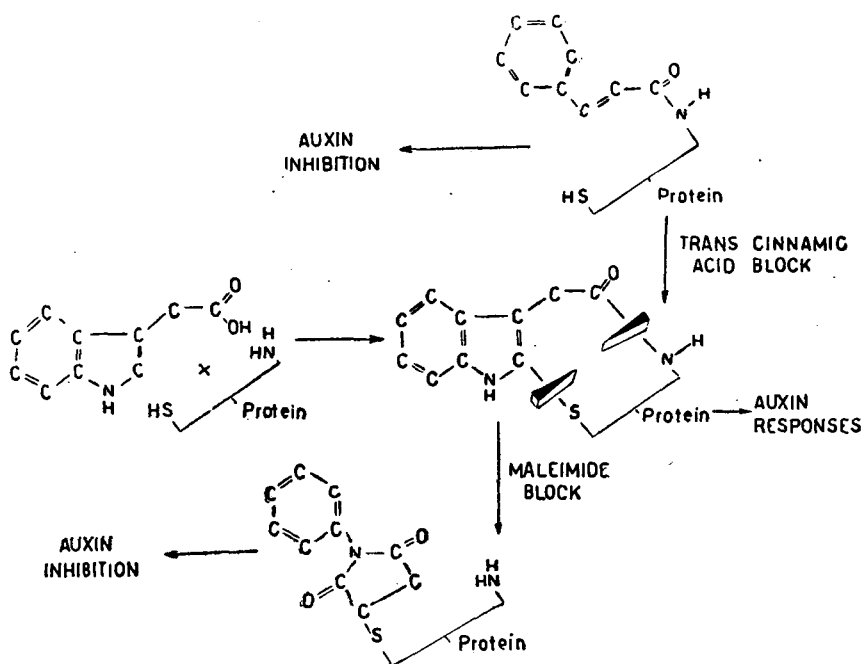


Fig. 1

It appears from Fig. 1 that the various auxin substances act as growth stimulating hormones by being coupled, through their carboxyl group to the amino groups of proteins and, respectively, through their α -carbon atoms to the -SH groups of proteins. However, the protein molecules of plants are made sensitive against various -SH reagents by the presence of various auxins. Trans-cinnamic acid just as various N-phenyl maleic imides remove as -SH reagents the auxins of their sites. Obviously, lipid solubility plays also a role in that it encourages the passage through the various cell membranes. The inhibiting action of N-phenyl maleic imides is promoted by halogenation as well. However, the promoting effect is, in addition to being correlated with the further decrease of water solubility, influenced also by other steric factors, as *e. g.* of ortho-, meta and para-chlorophenyl-maleic imides the para-derivatives proved to be of the strongest activity. It will be shown later that certain investigations clearing up correlations between effect and structure were carried out by us as well.

A group of English research workers demonstrated in 1948 [4], [5] the inhibiting effect of minute concentrations of maleic imide and of aliphatic maleic N-substituted imides on the growth of chicken fibroblasts. It was found that allyl maleic imides form compounds with HS-CH₂-COOH, HS-C₆H₄-COOH and glutathion [6], [7]. This formation of compounds proceeds quantitatively to an extent that it can be applied at the detection of substances containing -SH group [8] (Fig. 4, (XII)).

The acid amides obtained as intermediates at the synthesis of *N*-substituted maleic imides are suitable, under certain conditions, for the synthesis of peptides [9]–[11].

The utilization of acid amides in this field deserves to be discussed here in detail as it includes a great number of possible syntheses of aspartyl peptides. Namely, when maleic anhydride is reacted in the manner shown

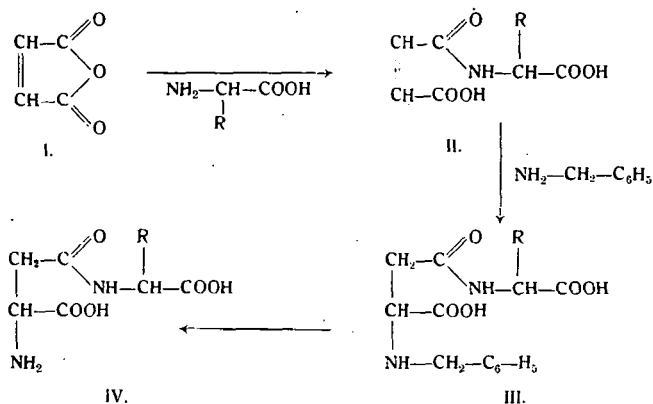


Fig. 2

by Fig. 2, with an amino acid, an acid amide forms as an intermediate which lends itself to the synthesis of any aspartyl peptide desired (Fig. 2). Our experiments in this direction are in progress.

An interesting way of utilizing maleic imide is its use in the DIELS—ALDER synthesis [12], [13]. In this relation, it has been observed by RAY

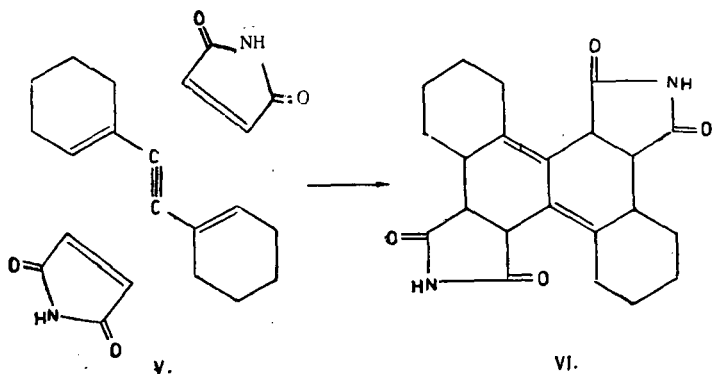


Fig. 3

and co-workers [12] that maleic imide is in DIELS—ALDER condensations more active than maleic anhydride. Thus it can be presumed that many condensations which failed with maleic anhydride can be carried out by success with maleic imide. Accordingly, condensation of 1,1'-dicyclohexenyl acetylene (V) with maleic imide gave Δ^{6a7a} , $1a^{12a}$ -tetradekahydrochrysene-

5, 6, 11, 12-tetracarboxy-diimide (VI) (Fig. 3). KWART and BURCHUK [13], on describing the properties of the exo- and endo-adducts obtained at the DIELS—ALDER condensation of furane and maleic imide, compared them with those of the exo-adduct afforded by the condensation of furane and maleic anhydride. The same investigations should be repeated with pyrrole.

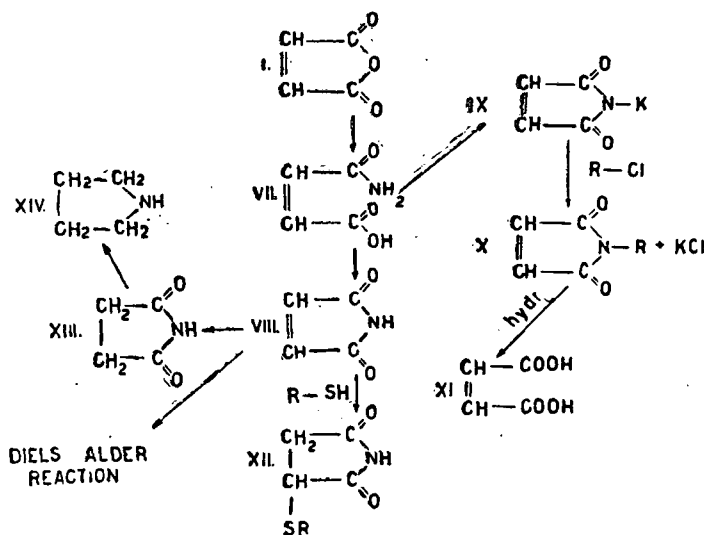


Fig. 4

By preparing the potassium salt of maleic imide, the synthesis of primer amines becomes possible as well, applying the principles of the GABRIEL synthesis. The development of the technique of this way of synthesis is also in progress (Fig. 4, IX, X, XI).

It must yet be mentioned briefly that pyrrolidine and N-substituted derivatives of pyrrolidine can be prepared by saturating the unsaturated bond and subsequently reducing by lithium aluminium hydride, using maleic imide and N-R-maleic imide as initial substances (Fig. 4, XIII, XIV).

An application of interest of bis-maleic imides

is reported by MOORE and WARD [14], producing with the use of bis-maleic imides cross bonds between proteins of cattle plasm and keratin (Fig. 5).

Maleic imides are similarly applied by the polymerisation dye and drug industries.

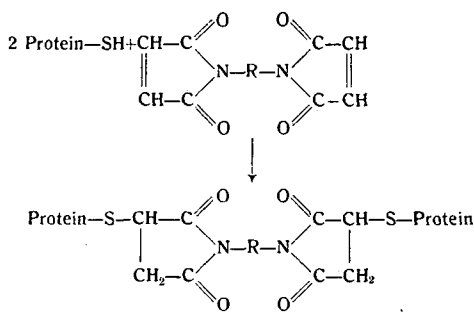


Fig. 5

Subsequent to the given survey of the application of maleic imide and N-allyl or aryl maleic imides, problems of the chemical synthesis of various N-substituted maleic imides will be discussed.

Methods of preparing N-substituted maleic imides will only be mentioned which were applied by success or which shortly will be tested.

N-phenyl maleic imide was first prepared by ANSCHÜTZ and WIRTZ [15], on heating malic anilide. Later, it was obtained in better yields under finer conditions of cyclization [16], [18]. The general way of synthesis is a two-step method (Fig. 6). We also chose the two-step synthesis, isolating the formed acid amide.

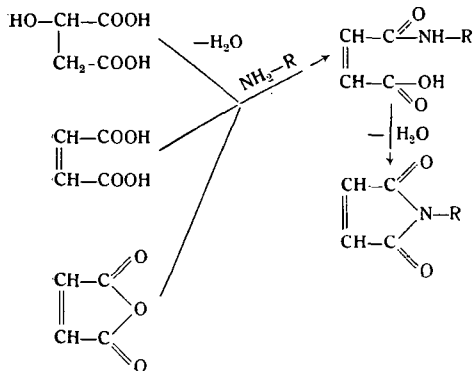


Fig. 6

In our experiments, various anhydrous solvents were used for preparing acid amides, depending on the solubility of the amine component, the other component being throughout maleic anhydride. In the second step, various methods of cyclization were applied which will be described later.

MARRIAN and co-workers [4]—[8] observed that N-allyl maleic imides and various quinones inhibit the growth of cells in chicken fibroblast tests as

well as in tests with groups of Gram-positive and Gram-negative bacteria. We also examined the behaviour of a characteristic member of the group of N-aryl maleic imides against various test organisms. N-phenyl maleic imide proved to inhibit already in low concentrations [19] the growth of certain strains of yeasts, fungi and bacteria. However, the poor solubility in water represents a serious disadvantage of N-aryl maleic imides. Some examinations were carried out by us in connection with bacterial tests, in order to prove which of the structural element of N-phenyl maleic imide is in correlation with the chemotherapeutic effect observed at relatively low concentrations. On preparing, however, the succinic imide, the phthalic imide and the N-benzyl phthalic imide, neither of them was found to be active in bacterium tests, even when applied in high concentrations. Consequently, the N-phenyl maleic imide structure must be the one securing chemotherapeutic effects. Double bond seems to play an essential role in chemotherapeutic activity. Namely, when the double bond is saturated (succinic imide) or when the double bond becomes a part of a benzene ring (N-benzyl phthalic imide), the substance loses its bacteriostatic activity. Thus, N-aryl maleic imides, similarly to maleic imide, act by binding the —SH groups as already shown by MARRIAN and co-workers [6], [7].

Experimental

Succinic imide [20]: recrystallized from ethanol, m. p. 125°.

Phthalic imide [20]: recrystallized from ethanol, m. p. 234°.

N-benzyl phthalic imide: obtained as an intermediate when preparing benzylamine. Recrystallized from glacial acetic acid, m. p. 116° [21].

Maleinanilic acid (I)

The solution of 100 g (1,02 mole) of maleic anhydride in 100 ml of anhydrous methanol, prepared at room temperature, was treated, on cooling by ice, with 94 g (1,02 mole) of freshly distilled aniline in about 30 minutes. Crystals of maleinanilic acid immediately appeared. On allowing the mixture to stand overnight in an ice box, the crystals were filtered and washed with anhydrous methanol. Yield: 126 g (65,6%) of a white powder. Recrystallized from ethanol, m. p. 198°.

Analysis ($C_{10}H_9O_3N$, mol. wt. 191,18): Calculated C 62,83; H 4,71; N 7,33%. Found C 62,81; H 4,35; N 7,20%.

N-phenyl maleic imide (II)

On using the same initial substance (the anilide I), we prepared N-phenyl maleic imide by various methods. The way applied by ANSCHÜTZ and WIRTZ [15] is of a poor yield. Better yields of II were obtained when using phosphorus pentoxide or acetic anhydride, NaOAc as dehydrating agent as follows.

The mixture of 68,5 g (0,36 mole) of I and 4,4 g (0,033 mole) of phosphorus pentoxide was carefully heated to 100°, under shaking. The substance quickly melted any the temperature rose to 150°. N-phenyl maleic imide of low m. p. was the supernatant above a tar-like polymerized lower layer. On decanting the supernatant, the residue was repeatedly washed with water, then extracted with benzene. The decanted portion was also extracted with benzene, the benzene solutions combined, dried over anhydrous sodium sulphate, clarified by bone black filtered, and benzene removed by distillation under reduced pressure, to yield 61,6 g (66,7%) of crude II. On dissolving the crude product hot in a mixture of 1:9 benzene:petroleum ether, and allowing the liquid to cool, II separated as needle crystals which were filtered. About 70–80 ml of solvent mixture are needed to 1 g of substance. Yield: 24,3 g, m. p. 90°. Analysis ($C_{10}H_7NO_2$, mol. wt. 173,18): Calculated C 69,4; H 4,07; N 8,06%. Found C 69,5; H 4,16; N 8,3%.

2 g (0,02 mole) of I were treated with 20 ml of acetic anhydride and 1 g of freshly prepared sodium acetate, heated to 93° on the steam bath, kept at this temperature for 10 minutes, then poured on ice. Crystals precipitated in some minutes. On filtering, 1,2 g of crystalline substance, m. p. 89–90° was obtained.

Analysis: Calculated N 8,06%. Found N 7,96%.

Maleic- α -naphthilide (III)

Both α -naphthylamine and maleic anhydride were dissolved in chloroform in 0,1 M concentration, and the precipitate was filtered. Recrystallized from ethanol, m. p. 116–117°. Analysis: ($C_{14}H_{11}NO_3$, mol. wt. 241,24). Calculated C 69,71; H 4,56; N 5,81%. Found C 69,72; H 4,73; N 6,12%.

N- α -naphthyl maleic imide (IV)

On melting 6,7 g (0,03 mole) of finely pulverized III with 1,6 g (0,01 mole) of phosphorus pentoxide at a temperature of about 100–120°, the reddish brown melt washed with water, then the expected product extracted with about 500 ml of benzene, the benzene solution dried over anhydrous sodium sulphate, filtered and evaporated to dryness under reduced pressure. Crude product: 3,85 g (57,5%) of yellowish brown substance which was dissolved hot in 300 ml of a 1:8 mixture of benzene:petroleum ether. Allowing the solution to cool, yellow prisms appeared, m. p. 108°. Analysis ($C_{14}H_9NO_2$, mol. wt. 223,12): Calculated N 6,28%. Found N 6,3%.

Maleic β -naphthylide (V)

The naphthylide was prepared by the way described at the production of III. Its m. p. was 188°, the overall formula and mol. wt. being identical to those of III. Analysis: Calculated N 5,81%. Found N 5,65%.

N- β -naphthyl maleic imide (VI)

On refluxing the solution of 1 g of V in 20 ml of anhydrous xylene for 4 hours, the mixture was evaporated. The yellowish brown substance slowly crystallized. On recrystallization, m. p. 148°. Its overall formula and mol. wt. are equal to those of IV.

Analysis: Calculated N 6,28%. Found 6,15%.

Maleic p-sulphamidobenzoic acid (VII)

The solution of 11,25 g of sulphamidobenzoic acid in 80 ml of distilled water was mixed with the solution of 5 g of finely pulverized maleic anhydride in 80 ml of distilled water, allowed to stand overnight in an ice box, the precipitated crystals filtered and dried. M. p. not observable.

Analysis: ($C_{11}H_9NO_7S$, mol. wt. 299,06): Calculated N 4,68%. Found N 5,15%.

N-p-sulphamido-benzoic maleic imide (VIII)

Attempts to cyclizate failed so far.

$C_{11}H_7NO_6S$, mol. wt. 281,04.

Maleic p-aminobenzene sulphonic acid (IX)

The solution of 5,4 g of p-aminobenzene sulphonic acid in 30 ml of anhydrous methanol was treated with 3,5 g of maleic anhydride, allowed to stand, the precipitate filtered and dried. M. p. 191°.

Analysis ($C_{10}H_9NO_6S$, mol. wt. 271,25): Calculated N 10,26%. Found 10,45%.

N-p-aminobenzene sulphonic maleic imide (X)

2 g of IX was kept for 10 minutes at 93° on the steam bath in a mixture of 20 ml of acetic anhydride and 1 g of freshly ignited sodium acetate, then poured onto ice and stirred. On filtering the crystalline precipitate, substance of m. p. 112° was obtained.

Analysis: ($C_{10}H_7NO_6S$, mol. wt. 253,23): Calculated N 11,11%. Found 11,3%.

Maleic p-aminobenzoic acid (XI)

On dissolving 8 g of p-aminobenzoic acid and 11 g of maleic anhydride in a mixture of 50 ml of benzene and 30 ml of anhydrous methanol, a white crystalline substance appeared instantaneously. On filtering and drying, m. p. 183°.

Analysis ($C_{11}H_9NO_5$, mol. wt. 235,2): Calculated N 5,71%. Found N 5,90%.

N-p-aminobenzoic maleic imide (XII)

Attempts to prepare it by the phosphorus pentoxide, by the xylene and by the acetic anhydride or sodium acetate methods were unsuccessful, either. $C_{11}H_7NO_4$, mol. wt. 217,18.

Maleic ethyl urethane (XIII)

On adding 5 g of maleic anhydride to the solution of 10 g of ethyl urethane in 50 ml of anhydrous benzene and allowing the mixture to stand for several days, pale pinkish crystals precipitated, m. p. 135—136°.

Analysis ($C_7H_9NO_5$, mol. wt. 187,15): Calculated N 7,03%. Found N 7,5%.

N-carboxy maleic imide (XIV)

Attempts to cyclizate it failed so far. $C_7H_7NO_4$, mol. wt. 169,13.

Maleic p-amino-acetophenone (XV)

On adding, in small portions under cooling, 5 g of maleic anhydride to the solution of 6,9 g of p-amino-acetophenone in 30 ml of anhydrous methanol, and allowing the mixture to stand overnight, yellow crystals precipitated from the dark red liquid. On filtering, 7,5 g of dry crystalline substance, m. p. 276° were obtained.

Analysis ($C_{12}H_{11}NO_4$, mol. wt. 233,06): Calculated N 6,01%. Found N 5,95%.

N-phenyl-acetophenone maleic imide (XVI)

On cyclizing 2 g of XV, both quantitatively and qualitatively homogeneous substance could be separated, m. p. 151°.

Analysis ($C_{12}H_9NO_3$, mol. wt. 215,2): Calculated N 6,51%. Found N 6,25%.

Maleic p-toluidine (XVII)

On adding, under cooling, 4,5 g of maleic anhydride in 10 ml of anhydrous methanol to the solution of 4,5 g of toluidine in 10 ml of anhydrous methanol, the mixture was allowed to stand overnight in an ice box and the precipitated crystals filtered. M. p. 236°.

Analysis ($C_{11}H_{11}NO_3$, mol. wt. 205,06): Calculated N 6,82%. Found N 6,5%.

N-o-tolyl maleic imide (XVIII)

Cyclization of 2 g of XV by the previously described acetic anhydride and sodium acetate method afforded a substance of m. p. 71—72°

Analysis ($C_{11}H_9N_2$, mol. wt. 187,05): Calculated N 7,47%. Found N 7,6%

Maleic m-nitro-aniline (XIX)

On adding slowly, under cooling, 21 g of maleic anhydride to the solution of 15 g of m-nitro-aniline in 50 ml of anhydrous methanol, the precipitated crystalline substance was filtered. M. p. 197°.

Analysis ($C_{10}H_8N_2O_6$, mol. wt. 236,18): Calculated N 11,86%. Found N 12,02%.

N-m-nitrophenyl maleic imide (XX)

The conversion of XIX into XX the acetic anhydride and sodium acetate method afforded in fair yields N-m-nitrophenyl maleic imide m. p. 134°.

Analysis ($C_{10}H_6N_2O_5$, mol. wt. 218,16): Calculated N 13,14%. Found N 12,90%.

Maleic o-aminophenol (XXI)

On adding, under cooling, 34 g of maleic anhydride to the solution of 31 g of o-aminophenol in 310 ml of anhydrous methanol, and filtering and drying the precipitate yielded 30,7 g (52,21%) of the substance, m. p.

Analysis ($C_{10}H_9NO_4$, mol. wt. 207, 18): Calculated N 6,76. Found N 6,79%.

N-o-oxyphenyl maleic imide (XXII)

XXII was prepared as described former, from 2 g of XXI by the acetic anhydride, sodium acetate method. On filtering, dissolving the product hot in benzene and precipitating with petroleum ether from the benzene solution substance of m. p. 94° was obtained.

Analysis ($C_{10}H_7NO_3$, mol. wt. 189,16): Calculated N 7,41%. Found N 6,96%.

Maleic 2-amino-4-methyl-thiazole (XXIII)

On adding in small portions, under cooling, 5 g of finely pulverized maleic anhydride to the solution of 5,2 g of 2-amino-4-methyl-thiazole in 10 ml of anhydrous methanol prepared at room temperature, a crystalline substance shortly precipitated. On filtering, it was dried. M. p. 234°.

Analysis ($C_8H_5NO_3S$, mol. wt. 212,23): Calculated N 13,20%. Found 12,98%.

N-2-methyl-4-thiazole maleic imide (XXIV)

So far, all attempts to cyclizate it by the tested methods failed.

$C_8H_5NO_2S$, mol. wt. 180,64.

* * *

Thanks are expressed to the Analytical Department of this Institute for carrying out the analyses.

References

- [1] Veldstra, H., E. Havinga: Rec. Trav. chim. **62**, 841 (1943).
- [2] Veldstra, H.: Ann. Rev. Plant. Physiol. **4**, 151 (1953).
- [3] van Overbeek, J., R. Blondeau, V. Horne: Am. J. Botany **42**, 205 (1955).
- [4] Friedmann, E., D. H. Marrian, I. Simon-Reyss: Brit. J. Pharmacol. **4**, 105 (1949).
- [5] Friedmann, E., D. H. Marrian, I. Simon-Reyss: Biochim. Biophys. Acta **8**, 680 (1952).

- [6] Marrian, D. H.: J. Chem. Soc. **1949**, 1515; 1797.
- [7] Marrian, D. H., E. Friedmann, J. L. Ward: Biochem. J. **54**, 65 (1953).
- [8] Friedmann, E.: Biochim. Biophys. Acta **9**, 65 (1952).
- [9] Frankel, M., Y. Liwschitz, Y. Amiel: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 330 (1950).
- [10] Liwschitz, Y., A. Zilkha: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1265 (1955).
- [11] Irsay, R. D., Y. Liwschitz, A. Zilkha: Bull. Res. Council Israel **617**, 272 (1957).
- [12] Ray, Fr. E., E. Sawichi, O. H. Borum: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1247 (1952).
- [13] Kwart, H., I. Burchuk: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3094 (1952).
- [14] Moore, J. E., W. H. Ward: J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2414 (1956).
- [15] Anschütz, R., Q. Wirtz: Annalen **239**, 137 (1887).
- [16] Searle, N. E.: US. P. 2,444,536 July 6 (1948).
- [17] Arnold H. W., N. E. Searle: US. P. 2,462,835 May 1 (1949).
- [18] Kretov, A. E., N. E. Kulchitskaya: Zhur. obshchei Khim. **26**, 208 (1956).
- [19] Ferenczi I., Zsolt J., Matkovics B.: Acta Biol. Acad. Sci. Hung. (Under publication).
- [20] Vogel, A. I.: Practical Organic Chemistry (Longmans, Green and Co., London, New-York, Toronto 1956).
- [21] Gabriel, S.: Chem. Ber. **20**, 2227 (1887).

UTILIZATION OF FURFURAL. I. PRODUCTION OF MALEIC ANHYDRIDE BY VAPOUR-PHASE OXIDATION

By L. MÉSZÁROS and S. FÖLDEÁK

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received September 28, 1958)

Instead of the small volume reactors described in literature and in patent specifications, the authors carried out experiments to convert furfural into maleic anhydride by the vapour-phase heterogeneous catalytic method in an increased volume. The optimum parameters of the reaction were established by thermochemical calculations and by experiments. By this way, they succeeded in securing a mean yield of 37 % with V_2O_5 as catalyst and of 85 % with a promoted type of V_2O_5 catalyst.

The vapour-phase oxidation of benzene, of various derivatives of furane, of butadiene and of other compounds to maleic acid and maleic anhydride, respectively, is described in literature and in patent specifications. Under conditions prevailing in Hungary, utilization of furfural as a cheap initial substance appears to be practical. The majority of conversion methods are patents with rather scarce and schematic descriptions which cannot be reproduced. The most important methods of oxidizing furfural can be summarized as follows.

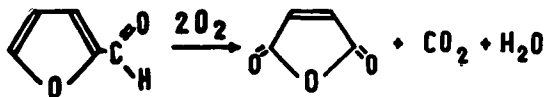
BOEHRINGER [1] prepared maleic acid from furane and furane derivatives in the presence of vanadic acid as catalyst at a temperature of 180° in 90 % yield. ZUMSTEIN [2] reported a yield of 41 % on using vanadium pentoxide to catalyze the conversion. MILAS and WALS [3] prepared maleic acid by the oxidation of furfuryl alcohol, furfural, furane carboxylic acid and furane, in yields varying between 22 and 65 %. These authors were of the opinion that higher yields cannot be obtained, due to polymerization. On studying the thermochemistry of the conversion, they found that the control of the course of the exothermic reaction cannot be carried out in an industrial scale without special apparatus. JAEGER [4] observed in connection with the oxidation of compounds of the diene type that oxidation to carboxyl groups on the carbon atoms 1,4 takes place uneasily, at temperatures between 300 and 500° . NIELSEN [5] later patented a method and published a paper on the oxidation of furfural. Oxidation was carried out by air, using various contact tubes, the maximum oxidation being attained in a nickel tube. TARVIDA [6] produced maleic acid from furfural in similarly fair yields. According to the descriptions, throughout vanadium pentoxide is applied as catalyst, complemented by various promoters and stabilizers, at temperatures varying from 250 to

550°, using quantities of air varying from the 20-fold to the 200-fold amount of that calculated by stoichiometry. Although the composition of catalyst is published, no details of the method of preparation are given. End gases are absorbed by water, maleic acid being obtained therefrom by distillation. A great number of authors deal with the analysis of end gases and with the isolation of products [7]—[12]. The methods differ from each other mainly in the ways of converting maleic acid into maleic anhydride.

In the knowledge of these antecedents and data, we started our experiments to the vapour-phase heterogeneous catalytic production of maleic anhydride with the aim to attain a size of reactor volume, using furfural of Hungarian origin as initial substance, the data of which can be utilized in designing an apparatus of semi-industrial scale. Thus, investigations were needed with respect to the technique of oxidation: under adiabatic conditions, in the presence of a great excess of air as diluting agent. Further, conditions of preparing catalysts, changes in the quantities of end products, variations of temperature as a function of amounts applied, and changes in yields in the presence of methanol were to be examined as well. In the following, a report will be given of the experimental results obtained so far and of the conclusions drawn of these results and of the data of literature.

Our experiments were started by determining the optimum temperature of the entering gas mixture, *i. e.* the temperature at which the reaction starts in a broad interval of contact period, in a utilizable manner. This temperature was found to be 250°. The entering gas mixture was preheated by an evaporator of small cross section but of a large heat exchange surface, the flow being turbulent.

In the knowledge of this temperature, the heat of reaction (Q) of the



process was approximately calculated (123,6 Kcal/mole.) In our thermochemical calculations the sum of the heats of reactions taking place at the stoichiometric conversions of furfural was considered. Owing to the low concentrations of furfural applied, its specific heat was taken as equal to that of air, neglecting the factors of the radiation of heat as well. The value obtained by this way for Q was obviously considered as an approximate date within a given order of magnitude since the reaction is not quantitative in that a part of the substance remains unchanged, whereas another part converts into the desired product and the residual part is overoxidized. On applying this approximate value, optimum parameters which could be used in practice were obtained by theoretical and experimental operations.

In the knowledge of the heat of reaction, the value of t_2 can be calculated with the use of the equation $Q = n\bar{C}_p(t_2 - t_1)$ where t_1 is the temperature (250°) of the mixture air-furfural entering the reactor, t_2 the temperature of the gas mixture heated by the heat quantity Q , \bar{C}_p the mean molar heat of air and n the number of moles of air.

Values of t_2 (indicating the degree of heating) calculated by the described way plotted against values of n are shown by points marked by circles in Fig. 1. (The quantities of air mixed to 1 mole of furfural are plotted in moles (n) on axis x and values calculated for t_2 on axis y).

It appears from the curve that in the case of an adequately chosen catalyst the optimum temperature (from the point of view of volume increase of reactor) ranges about 270° , and the optimum mole ratio for air: furfural about 800. At this temperature the reaction takes place without appreciable overoxidation, whilst the mole ratio is favourable with respect to isolation since it is not too dilute. The given parameters chosen by theoretical way are in fair accordance with the experimental results of NIELSEN [5]. These

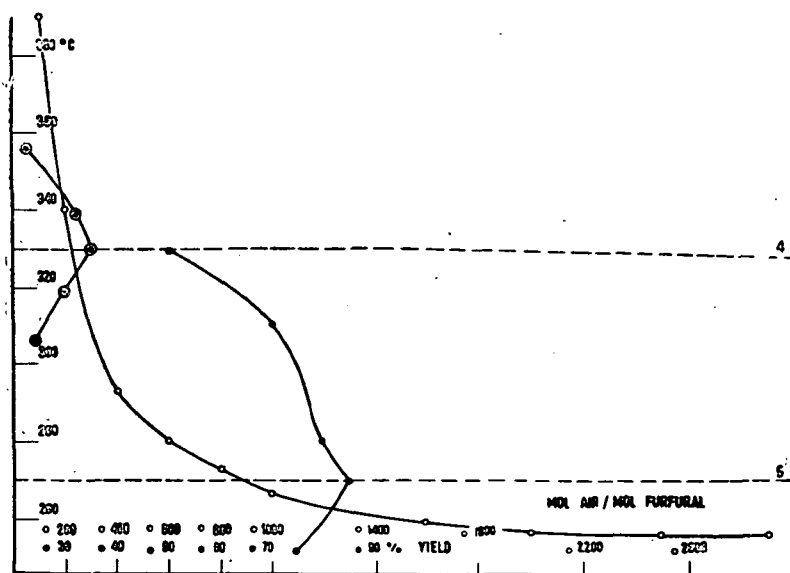


Fig. 1

latter indicated that only small yield increases appear by dilutions over the mole ratio 800 and thus it is not favourable to apply higher dilutions. Therefore, in our experiments throughout a mole ratio air: furfural 800 was used.

The experiments were conducted under constant conditions (4000 l of air hour and 20 ml of furfural hour, *i.e.* 740 moles of air to 1 mole of furfural). The effect of vanadium pentoxide catalyst (points marked by double rings in Fig. 1) and of a promoted type of vanadium pentoxide catalyst (points marked by black circles in Fig. 1) on the reaction as a function of temperature and yield were investigated at the given parameters. (Yields obtained are plotted in axis x and temperatures of catalyst area applied in axis y . Thus, units and scales of axis y are identical for all three curves.)

It appears from our experimental results that the conventional type of vanadium pentoxide catalyst is unsuitable for our purposes. Namely, its

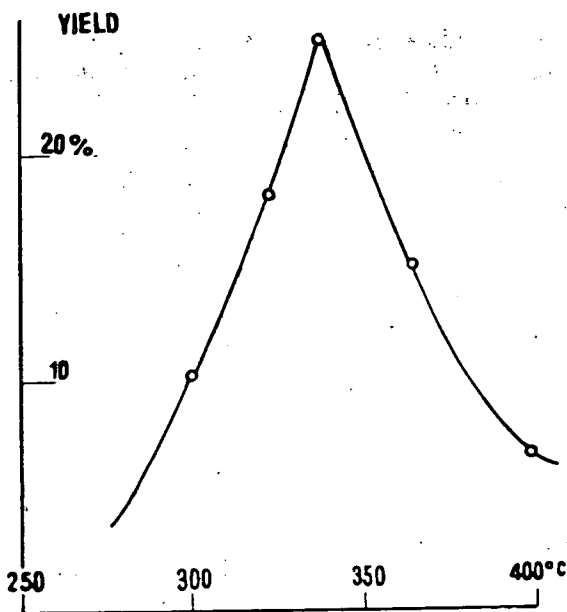


Fig. 2. Yield of maleic anhydride *versus* temperature. Katalyst: V_2O_5 . Ratio air:furfural = 500:1

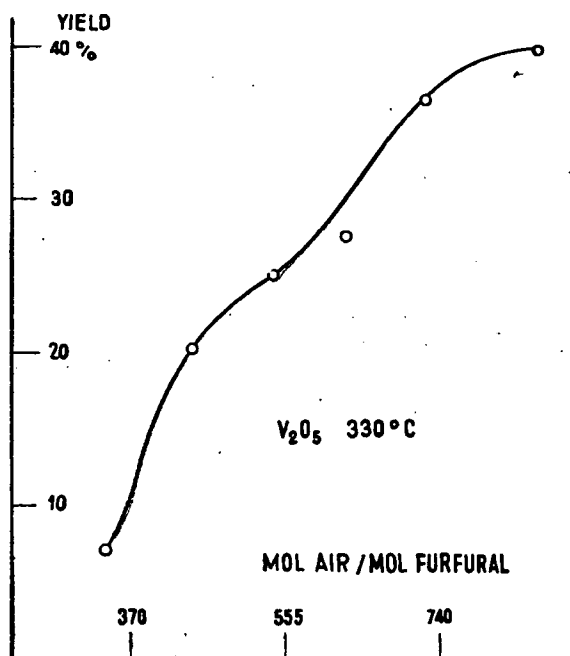


Fig. 3. Yield of maleic anhydride *versus* amount of air

operation requires high temperature (330°) obviously leading to overoxidation and reducing thus the level of the optimum yield attainable to 37 % (line 4 in Fig. 1). We succeeded, however, in securing an excellent yield (85 %) (line 5 in Fig. 1) in the presence of the promoted type of vanadium pentoxide catalyst at the prescribed parameters (mole ratio 740 of air: furfural and 270°). This is mainly due to the lower temperature of processing, at which the overoxidation is of a smaller extent and the course of reaction is steadier.

The systematic variation of parameters proved to be practical in securing these results. Using *e.g.* vanadium pentoxide catalyst at lower mole ratios (500) of air:furfural, the optimum yield (of only 23 %) appeared at 330° .

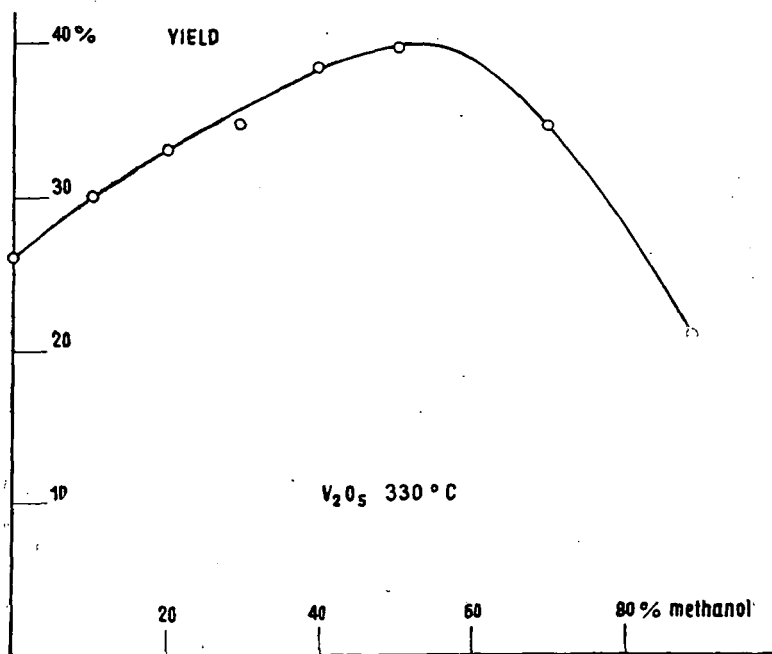


Fig. 4. Yield of maleic anhydride versus amount of methanol.
Ratio air:furfural = 500:1

On varying the mole ratio of air to furfural at a constant temperature (330°), optimum yield (38 %) was obtained at a mole ratio of 740:1 of air: furfural.

JAEGER [4] and other authors add methanol to the system in order to inhibit overoxidation of furfural. However, using vanadium pentoxide as catalyst, only yields not exceeding 40 % could be attained at 330° in the presence of methanol (optimum concentration 50 %), either.

The effect of lower rates of air (mole ratio 500:1 of air to furfural) in the presence of a promoted type of vanadium pentoxide catalyst is shown

by Fig. 5 (similarly to Fig. 2), indicating reduction of yield (63%) and increase of temperature (290°).

Experimental results and calculated values (points marked by single rings in Fig. 1) clearly demonstrate that the unusually great excess of air applied in the reaction is required, in place of oxidizing the compound, rather for removing the heat developed during the reaction, further that the reaction is sensitive against temperature and thus it must take place in a narrow region of temperature. It follows of this that the reaction is independent of the cross section of the reactor since the removal of the heat of reaction is secured by the great excess of air. Accordingly, it is theoretically possible to carry out the reaction at a given length of reactor with any cross section desired, which fact is of a great advantage when designing industrial plants.

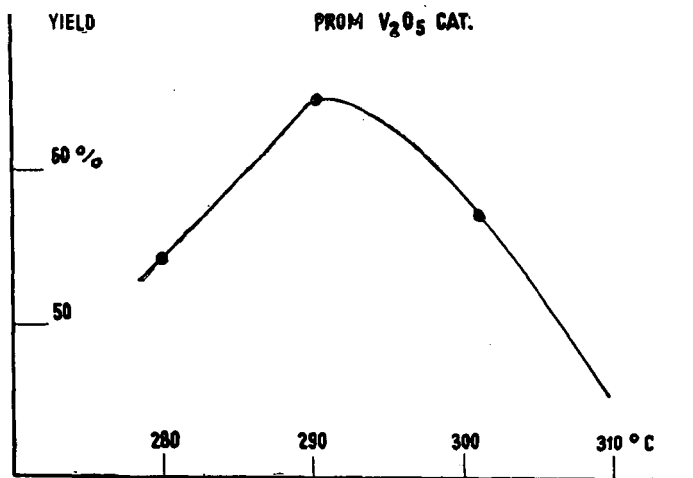


Fig. 5. Yield of maleic anhydride versus temperature.
Ratio air : furfural = 740 : 1

In the case of oxidation reactors, overoxidation in a qualitative sense is denoted by isotherms of paraboloid shape, the cones of which face the axis and the direction of gas flow. In a reactor of V volume, the value of v (the volume between the isotherms at both sides of optimum temperature interval of the reaction) is only 10—15% of V . In the discussed case V is practically equal to v (similarly to reactors of fluid and moving bed), due to the steady distribution of heat.

It is planned to conduct experiments with reactions taking place in the vapour phase at high temperatures in metals and other melts, in the presence and in the absence of catalysts. Similarly, it is expected to reduce the long periods required for the preparation of promoted catalysts by using metal baths [13].

Experimental

Substances applied: Furfural (99,5 %), technical grade, freshly distilled. B. p. of main fraction 161—162°, n_D^{20} : 1,5261. Ammonium metavanadate (NH_4VO_3) puriss. Chinoïn.

Catalysts

a) Vanadium pentoxide. The suspension of 70 g of ammonium metavanadate in 500 ml of water was mixed with 1000 ml of pumice stone, the mixture stirred and dried to an airdry state. Catalyst transferred into the reaction area was first gradually heated in 8 hours to 350°, then activated at 400° for 30 minutes. During activation, 50 liters of air were led through the reactor.

b) Vanadium pentoxide promoted by ferric molybdenate on pumice stone carrier, prepared according to NIELSEN [5], U. S. P. 2,464,825.

Description of the apparatus (Fig. 6)

Air is fed to the bottom of the evaporator (3) through a needle valve, rotameter and mercury manometer, with the use of an air compressor (1) of 4 cu. m./hour and 7 atm. output, equipped with a 30 l buffer container with adjustable pressure control. (The manometer indicates the resistance of the system, pressure rise signaling eventual cloggings.)

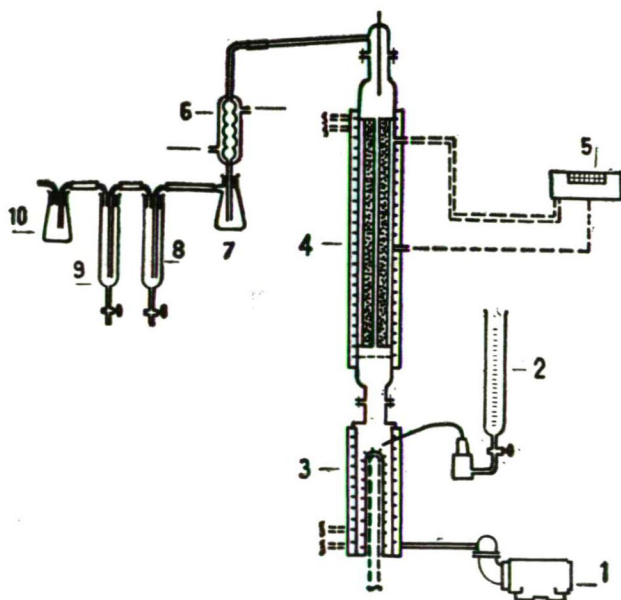


Fig. 6

Evaporators of two types of structural design were applied:

a) (Fig. 6. 3) Evaporation takes place in the area between an externally heated iron cylinder of 90 cm length, 10 cm inner diameter and 3 mm wall thickness and an internally ribbed tube of 70 cm length and 4 cm external diameter, soldered at the centre of the external tube. The evaporation area is filled up by ceramic Raschig rings of 8 mm.

b) An iron tube of 70 cm length, 4 cm inner diameter and 3 mm wall thickness.

Both types of evaporator are equipped with temperature control and electric heating (high resistance coils).

Furfural is sucked up from a dosing burette by an independent Diesel pump, and pressed into the evaporation area (in the case of type a) at the head and in the case of type b) at the bottom of the evaporator), subsequent to admixture, in a Y-tube, of the required amount of air.

A portion of the introduced furfural can be returned to the burette through a needle valve located at the branching of the tube which connects the dosing burette with the evaporator. By this way it is possible to dose extremely small amounts (several milliliters per hour) as well.

The gas mixture is introduced into the reactor (4). Reactors of two structural types were applied:

a) (Fig. 6. 4) For gas mixtures of high furfural concentration: four square-shaped tubes of 20×20 mm, 90 cm length located in an iron cylinder of 10 cm diameter. The area between tubes and cylinder is filled up with cast aluminium. (Experiments conducted with this apparatus will be reported in our next communication).

b) For gas mixtures of low furfural concentration: an iron tube of 80 cm length and 55 mm diameter.

Both types of reactor were heated electrically by resistance coils, temperature being controlled by electric devices (5).

The gas mixture leaving the upper portion of the reactor passes a condenser (6) to reach a sublimation area (7), then passes consecutively two alkaline traps (8, 9) and leaves the system through a buffer flask (10).

Description of the process

The present experiments were carried out in the apparatus under b).

Throughout the experiments 100 g of furfural were introduced into the evaporator at a rate of 20 ml of furfural per hour. The volume rate of air applied can be read from Fig. 2—5. On investigating the effect of methanol, furfural was previously mixed up with the corresponding quantities of methanol (Fig. 4). End gases leaving the reactor passed traps containing 20 ml of 0,1 N sodium hydroxide and 200 ml of water.

Calculation of data of yield (Fig. 2—5):

In the case of a low mole ratio (about 1:25) of air, also solid substance precipitates in the sublimation flask. This is combined with the content of traps and titrated back with 0,1 N hydrochloric acid in the presence of

phenolphthalein. According to analytical investigations, other acidic by-products formed cause a total error of 2—3 %. In the case of a high mole ratio of air, no solid substances appear in the sublimation flask, and approximate yields can be calculated from the decolouration of the first alkaline trap containing an indicator and from the furfural value read on the dosing burette, considering that 95 % of the formed products are absorbed by the first trap, according to our experiences.

Data of yield found by analysis were controlled by the preparative isolation of maleic anhydride. For this purpose, aqueous traps were applied, the obtained solutions evaporated and the residue distilled over phosphorus pentoxide under atmospheric pressure or without phosphorus pentoxide under a pressure of 10 mm Hg. Maleic anhydride of 94—95 % purity was obtained.

* * *

Thanks are due to Ö. KOVÁCS and Gy. ZÖLLNER for their interest and discussions, further to J. BÁTORI, F. SIROKMÁN and M. HALMOS for their unselfish assistance.

This work has been sponsored by the Department of Organic Chemical Industry of the Ministry of Heavy Industry, and by the Colorchemia Dye Factory (Papkeszi).

References

- [1] *Boehringer, A.*: Brit. P. 285, 426 (1928. febr.).
- [2] *Zumstein, F.*: US.P. 1,956,482 (1928. febr.).
- [3] *Milas, N. A.*: US.P. 2,118,567 (1935). *N. A. Milas, W. L. Walsh*: J. Amer. Chem. Soc. 57, 1389 (1935).
- [4] *Jaeger, A. O.*: Brit. P. (Angel) 355,192 (1929). US.P. 1, 995.614 (1929).
- [5] *Nielsen, E. R.*: US.P. 2,464,825 (1949), US.P. 2,421,428 (1947), Ind. Eng. Chem. 41, 366 (1949).
- [6] *Tarvida, M.*: PSR. Zinetnu Akad. Vestis 1952, N° 11, 64/5758.
- [7] *Beilsteins Hdb. Org. Chem.* XVII, 432.
- [8] *Kempf, R.*: J. prakt. Chem. 78, 201 (1908).
- [9] *Miller, J.*: US.P. 2,746,991 (1956).
- [10] *Davies, M.*: Trans. Faraday Soc. 52, 397 (1956).
- [11] *Witzel, H. W.*: US.P. 1,945,246 (1930).
- [12] *Welty, A. B.*: US.P. 2,540,559 (1951).
- [13] *Mészáros, L.*: Apparati for heterogeneous catalytic chemical reactions in the vapour phase and for the activation of catalysts in molten metals, salts, glass and in other melts of high temperature (Patent application, 1958).

UTILIZATION OF FURFURAL. II. PREPARATION OF PYRROLYDINE FROM TETRAHYDROFURANE IN THE VAPOUR PHASE

BŰ L. MÉSZÁROS and M. BARTÓK

(Received September 28, 1958)

The optimum conditions of the ammonolysis of tetrahydrofurane, further the correlation between the yields of pyrrolidine and the applied physical and physico-chemical parameters were established.

YUREV and co-workers [1], [2], [3], [6], [8] obtained pyrrolydine in 34% yield by passing a mixture of tetrahydrofurane vapours and ammonia through alumina catalyst. According to these authors, the following reaction takes place:

Although certain patent specifications [4], [5], [7] indicate the nature of catalysts applied, some of the essential data, as *e. g.* catalyst area, space velocity of tetrahydrofurane, required for the reproduction of the reaction are not given by the mentioned authors and other patent specifications, either. REPPE and co-workers [9] produced pyrrolidine in excellent yields without describing, however, the conditions of reaction in detail.

It appeared necessary, partly owing to the aforementioned facts, to subject the conversion of tetrahydrofurane into pyrrolidine to a systematic investigation. The correlation of conversion with temperature, with feed rates of tetrahydrofurane, with the ratio tetrahydrofurane:ammonia and with the material of the reactor tube were examined as functions of one and two variables as well.

In the figures disclosing the experimental results the following notations are applied:

Ko = conversion of pyrrolidine

$$Ko = 113,88 \frac{d}{a} \%,$$

where d is the quantity of obtained pyrrolidine in grams, a the applied amount of tetrahydrofurane in ml, v the feed rate of tetrahydrofurane in ml/hour, and c the mole ratio.

Fig. 1 proves that the conversion of pyrrolidine is independent of the nature of reactor tube (I: iron, II: stainless steel, III: aluminium). The three curves are not identical, differences existing in the shape and dimensions of reactors.

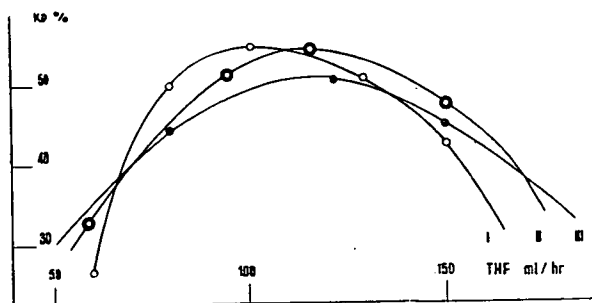


Fig. 1. 5 mole NH_3 /1 mole THF
 I. iron reactor
 II. stainless steel reactor
 III. aluminium reactor
 (325°C)

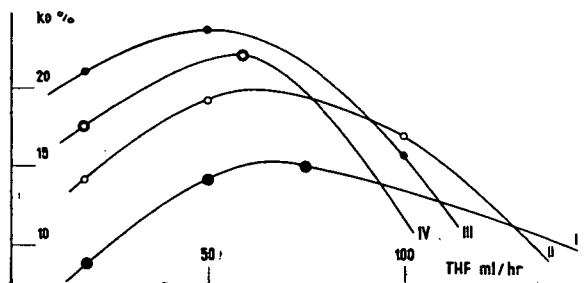


Fig. 2
 I. 2 moles NH_3 /1 mole tetrahydro-
 II. 3,5 " " " " furane
 III. 5 " " " "
 IV. 10 " " " "
 (275°C)

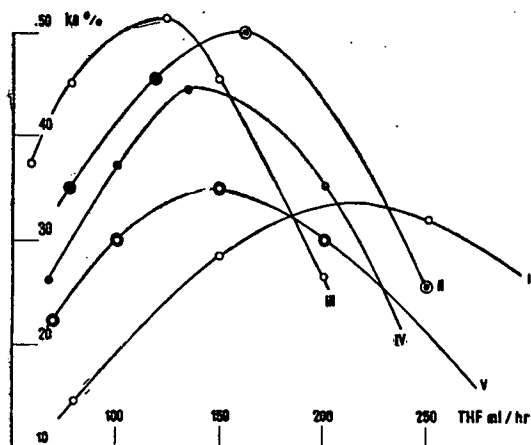


Fig. 3
 I. 2 moles NH_3 /1 mole tetrahydro-
 II. 3,5 " " " " furane
 III. 5 " " " "
 IV. 8 " " " "
 V. 10 " " " "
 (325°C)

Figures 2, 3, 4, 5 and 6 disclose the results of the series of experiments carried out in an aluminium tube reactor at various temperatures (275, 325, 350, 375 and 400°C). At various ratios of tetrahydrofurane to ammonia, conversion rates depend on the feed rates of tetrahydrofurane.

It can be seen that 275° is the lowest temperature at which the reaction can take place, although solely when tetrahydrofurane is dosed at a low feed rate. Conversion rates plotted against temperature yield a maximum curve, with a peak at 350°. It can be stated as well that the maximum con-

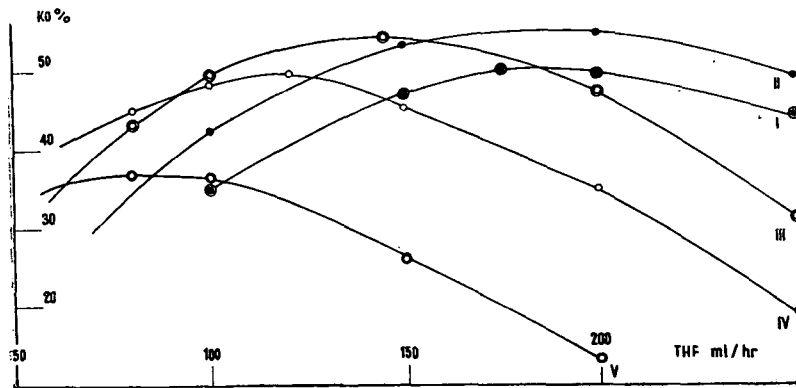


Fig. 4. I. 2 moles NH_3 /1 mole tetrahydrofurane
 II. 3,5 " " " "
 III. 6,5 " " " "
 IV. 10 " " " "
 V. 20 " " " "
 (350°C)

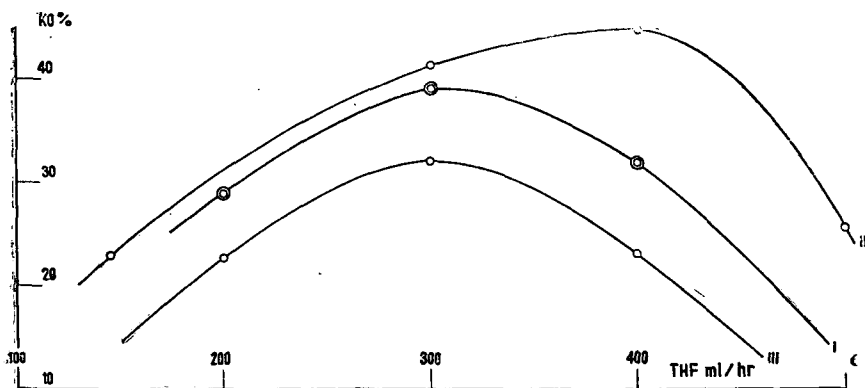


Fig. 5. I. 2,5 moles NH_3 /1 mole tetrahydrofurane
 II. 3,5 " " " "
 III. 10 " " " "
 (375°C)

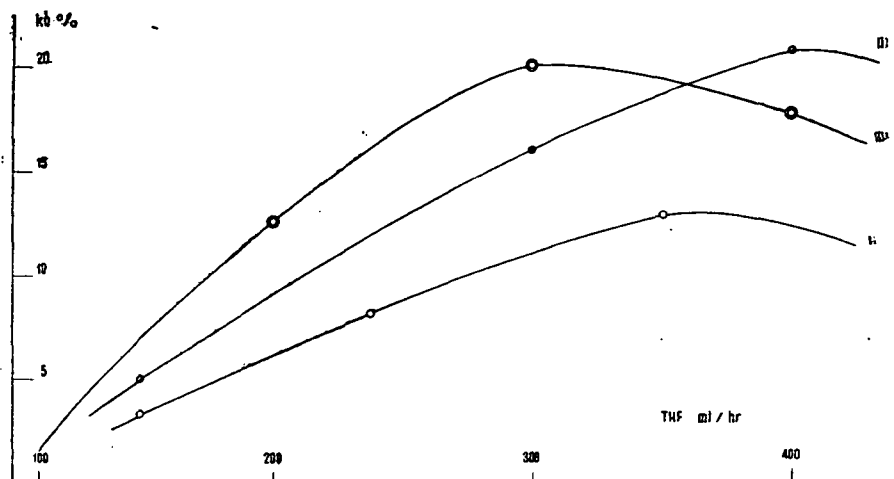
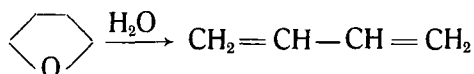


Fig. 6. I. 6 moles NH_3 /1 mole tetrahydrofurane
 II. 10 " " " "
 III. 20 " " " "
 (350°C)

version shifts with rising concentrations of ammonia to lower feed rates of tetrahydrofurane. Over 350° conversion rates again decrease.

It was found that maximum quantities of pyrrolidine can be obtained at temperatures between 325 and 350° at feed rate of 150—200 ml of tetrahydrofurane/hour, applying a mole ratio 3—5:1 of ammonia to tetrahydrofurane and a contact time of 12—20 sec. It was proved in the course of experiments that also a gaseous substance forms in varying quantities, mainly consisting of butadiene [8].



Subsequent to completing the reactions, the products were processed and a great number of by-products were isolated. Of these, pyrrole (I), 1-butene (3)-yl-pyrrolidine (II) and carbasole (III) were identified on the basis of their physical constants of the melting points of the end picrates, respectively. These by-products were earlier isolated by YUREV [8] and REPPE [9] as well. Their formation is interpreted as follows.

Besides, also a crystalline substance of m. p. 164,5° was isolated, possessing, according to the data of elementary analysis, the overall formula $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$.

The quantity and quality of the by-products proved to be linear functions of temperature. However, they also depend apparently on the space velocity (the amount of by-products ranged 30% at 400°-at a space velocity of 300—400 ml tetrahydrofurane/hour, rising to 90% at 100 ml/hr. affording in the latter case a solid product).

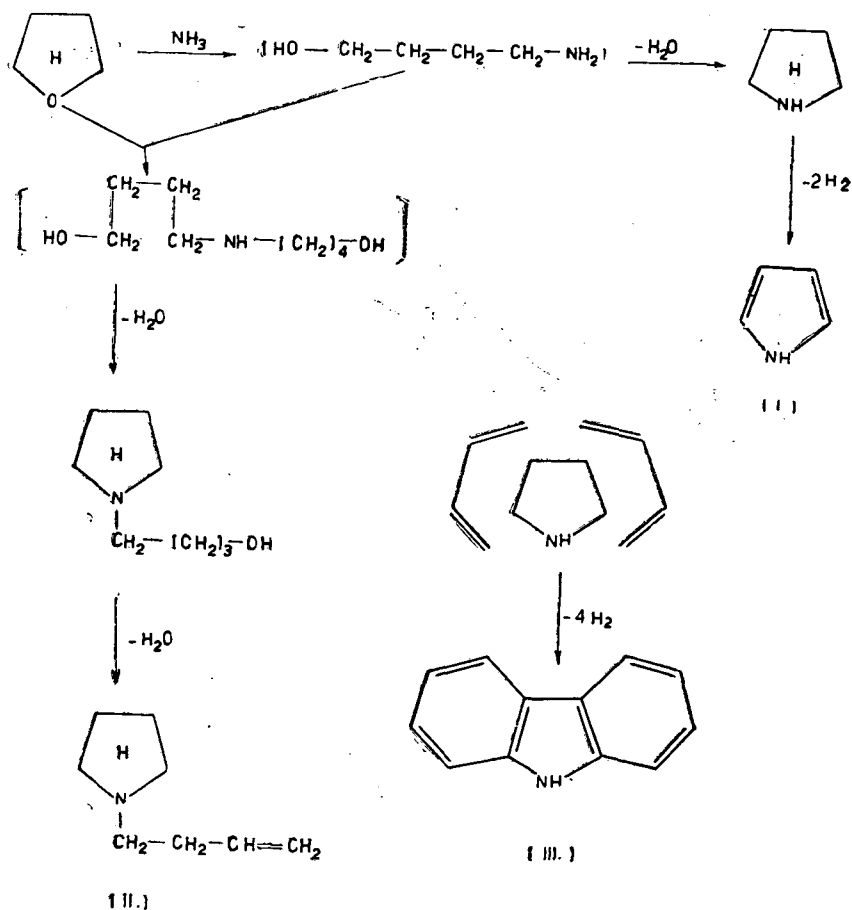


Fig. 7

Experimental

Substances applied

Tetrahydrofuran: b. p. $64-65^\circ$; sp. gr. 0.87; n_D^{21} : 1.40762.

Gaseous ammonia, technical grade.

Catalyst: γ -alumina. Catalyst of type RB-13 prepared by the Research Institute of Organic Chemical Industry, Budapest, was applied in the present experiments. On applying optimum conditions, the activity of catalyst did not decrease during use. When, however, experiments were carried out under conditions other than optimum, the surface of catalyst became contaminated by by-products of higher boiling points, and thus repeated activations were necessary.

Description of the apparatus

(The connecting tube (17) is needed only when preparing pyrrole, due to the low b. p. of furane).

Tetrahydrofurane is transferred with the use of the Diesel pump 14 operated by an electromotor, from burette 15 through pressure pipe 16, drop counter 18 and condenser 8, into evaporator 2 of the shape of a large test-tube, located in the tube reactor. Condenser 8 serves to prevent the flow of heat from the tube reactor of 350° to the drop counter. Namely, the drop counter made from glass can be connected to the metal tubes by rubber stoppers only in this way. Gaseous ammonia flows from flask 19 through

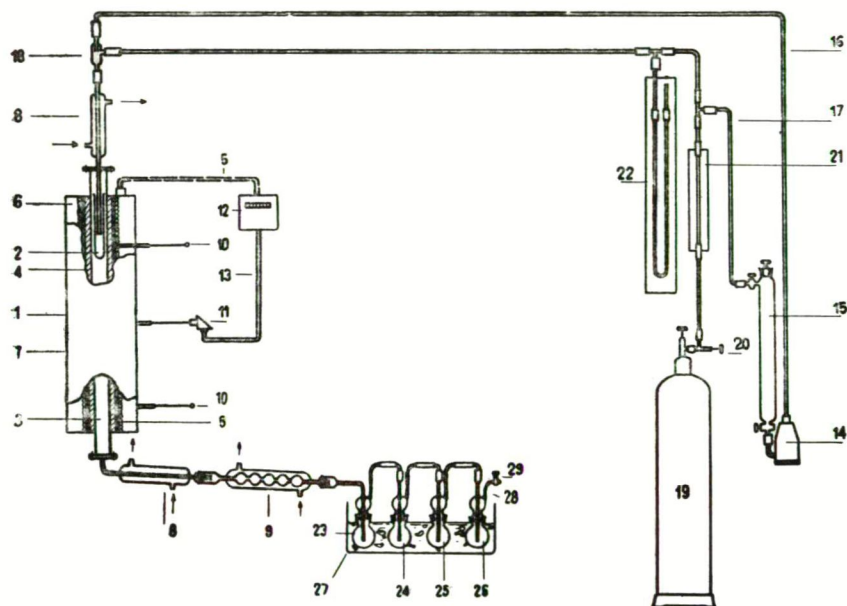


Fig. 8

needle valve 20 and rotameter 21 to meet tetrahydrofurane in the drop counter 18 where a part of tetrahydrofurane evaporates. The residual portion of tetrahydrofurane evaporates in evaporator 2 and the vapours are mixed with ammonia in the thin cylindrical area between the walls of evaporator and reactor tube, further in the area filled with chamotte beads in the upper portion of the catalyst space. The reaction takes place on the surface of alumina. Tube reactor is coated by aluminium cover 4 of 4 cm thickness, securing the steady heating of catalyst space 3. The aluminium cover reaches to the iron tube which served as a container of molten metal when the aluminium was cast. The iron tube is heated by three coils of cekas wire of 10 m length and 0,5 mm diameter 5 insulated by chamotte beads. The output of the heating coils ranges 700 watt. The coils are wound parallel to each other

around the metal block. On starting the experiment, all three coils are switched on. The operating temperature is attained by this way within 1,5 hour. Then, it is satisfactory to switch on one of the coils only, connected with temperature control 12, in order to maintain the desired temperature. The temperature of the apparatus is measured by thermoelement 11 and controlled by mercury thermometers 10. The mean thickness of heat insulation 6 is 15 cm. The main quantity of crude pyrrolidine accumulates in collector 23 inserted after ball condenser 9. It is attempted to condense further amounts of crude pyrrolidine or unchanged tetrahydrofuran in collector flasks 24,25 and 26. Tube 28 should be connected to a ventilating pipe, under a slight suction.

Reactor	Diameter cm of reactor tube	Length cm of tube	Volume of catalyst cu. cm	Length/diameter
Iron	5,1	120	2460	23,5
Stainless steel	5,3	100	2200	18,86
Aluminium	6,8	87	3160	12,8

In order to establish the optimum conditions of the production of pyrrolidine, experiments were carried out with the aluminium reactor. The distribution of temperature along the reactor was as follows.

Length, cm	11,7	23	34,5	46,25	57,3	69,2
t, °C	265	310	320	320	297	275

The given values of length were measured from the bottom of reactor tube.

Isolation of reaction products

The colour of reaction products varied from light brown to black, depending on the conditions of reaction. On distilling the products under atmospheric pressure until the temperature of distillate attained 110°, the distillate was saturated with potassium hydroxide, crude pyrrolidine separated, dried over potassium hydroxide and fractionated by a 40 cm Widmer column. The combined distillation residues were fractionated. By this way, some pyrrolidine (86—91°), then pyrrole (125—131°) and 1-butenyl pyrrolidine (152—160°) could be separated, whilst carbasol could be isolated from the residue.

* * *

The authors express their gratitude to Ö. KOVÁCS and GY. ZÖLLNER for their interest in the theme and for their discussions, further to J. BATHORI and I. WEISZ for their unselfish assistance, and to Mrs. K. L. LÁNG and Mrs. G. B. BOZÓKI for carrying out analyses.

This work has been sponsored by the Fine Chemicals Factory Reanal Budapest.

References

- [1] Yurev, Yu.K., M. N. Prokina: Zhur. obshchei Khim. **7**, 1868 (1937).
- [2] Yurev, Yu.K., G. A. Minkina: Zhur. obshchei Khim. **7**, 2945 (1937).
- [3] Yurev, Yu.K., Kh. M. Minachev, K. A. Samurskaya: Zhur. obshchei Khim. **9**, 1710 (1939).
- [4] F. P. 851.178.
- [5] Reppe, W., C. Schuster, E. Weisz: Ger.P. 701.825.
- [6] Yurev, Yu.K., V. A. Tronova: Zhur. obshchei Khim. **10**, 31 (1940).
- [7] Bordner, Ch., Ch. Kamrin: Us.P. 2,525.584
- [8] Yurev, Yu.K., V. A. Tronova: Zhur. obshchei Khim. **21**, 742 (1951).
- [9] Reppe, W. und Mitarbeiter: Annalen **596**, 143 (1955).

UTILIZATION OF FURFURAL. III.

PREPARATION OF PYRROLE FROM FURANE IN THE VAPOUR PHASE

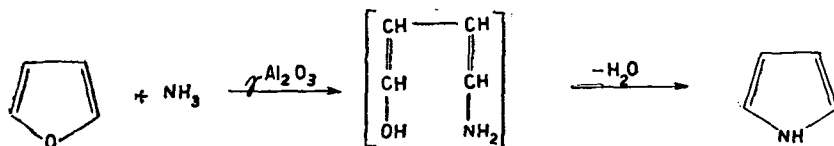
By L. MÉSZÁROS and M. BARTÓK

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received September 28, 1958)

The values of yield of the conversion furane-pyrrole were investigated under various physical and physico-chemical conditions. The optimum conditions of obtaining pyrrole and the changes in the activity of catalyst as a function of temperature were established.

YUREV and co-workers [1], [2] prepared pyrrole by reacting furane and ammonia on alumina catalyst at 400–450°.



The reaction was carried out by BISHOP and DEUTON [5] in the presence of molybdenum oxide and vanadium pentoxide catalysts on alumina carrier. Results obtained by these authors are disclosed by Table I.

Table I

No.	Furane Ammonia moles/hour		Tem- perature °F	Pressure mm Hg	Space velocity	Contact time sec.	Catalyst	Rate of conver- sion %
1	2,4	4,8	700	760	1/2	3	Activated alumina	0,5
2	2,4	4,8	700	760	1/2	3	20% MoO ₃ on activated alumina	7,0
3	1,2	2,4	800	760	1/4	6	alumina	10,0
4	2,4	4,8	800	760	1/2	3	10% V ₂ O ₅ on activated alumina	8,0

In addition to the mentioned authors, also other research workers studied the conversion of furane into pyrrole [3], [4], [6].

In the present experiments the dependence of pyrrole formation on the temperature, on the space velocity of furane fed into the reactor and on the

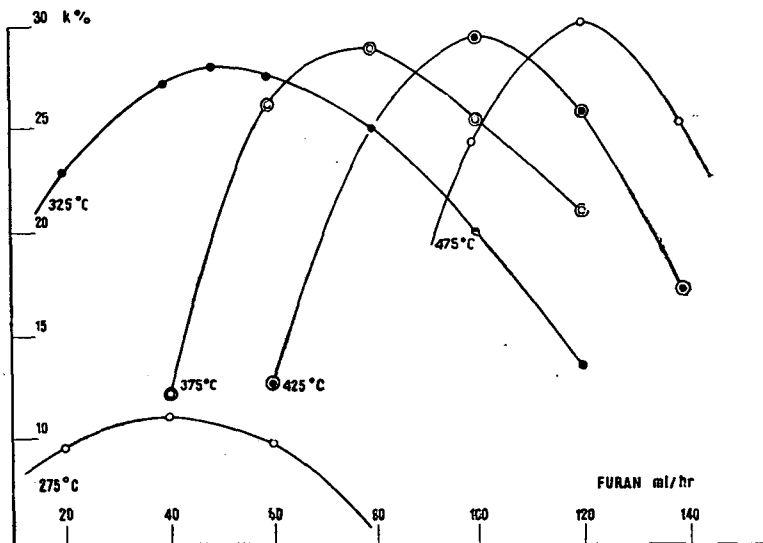


Fig. 1

ratio furane to ammonia were subjected to systematic investigation. The obtained results are shown by Figs. 1 and 2.

In Figs. 1 and 2, the following notations were used:

K : percentage of conversion into pyrrole, %,

v : feed rate of furane, ml/hour,

c : mole ratio ammonia: furane,

t : temperature, °C.

It can be seen that values of pyrrole yields plotted against the relative concentrations of ammonia and the space velocities of furane show a maximum curve in the temperature interval studied. On raising the temperature, the maximum of the yields of pyrrole shifts to higher space velocities and tends to increasing values. When, under otherwise identical conditions, the ratio furane: ammonia was varied,

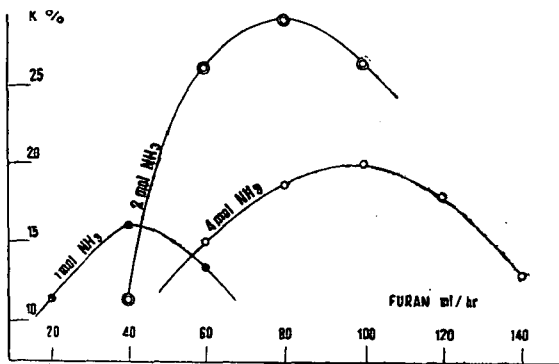


Fig. 2. $t = 375^\circ\text{C}$

maximum yield was attained with the ratio mole 2:1 of ammonia: furane. Thus, it appears from the figure that maximum yields obtained at various relative concentrations of ammonia follow a maximum curve as well.

The optimum yield (30%) of the conversion furane-pyrrole was attained at 475°, with a feed rate of 120 ml furane/hour, applying a mole ratio 2:1 of ammonia to furane.

Experiments were carried out in an iron tube reactor of 200 ml catalyst area to establish the period of activity and duration of life of alumina catalyst. It was found that this catalyst relatively quickly loses its activity which, however, can readily be recovered by activation with air. The duration of life of the catalyst is long. From the point of view of the production of pyrrole, it proved to be practical to apply alternately operation periods of two hours and activation periods of two hours.

Experimental

Substances applied:

Furane: b. p. 760:32 °C; d: 0,937; n_D^{20} : 1,4225.

Gaseous ammonia, technical grade.

Catalyst: the same γ -alumina catalyst was used as in the experiments to prepare pyrrolidine [7]. The catalyst was activated at 400° by a current of air. Processing is completed when no carbon dioxide can be detected in the leaving gases by the barite-water test.

Description of the apparatus

The apparatus described at the preparation of pyrrolidine [7] was applied in the present experiments, with the difference, however, that at the conversion of furane into pyrrole the connecting tube 17 was inserted, due to the high tension of furane. Details of operation of the apparatus are given in our earlier paper.

In connection with the reaction furane-pyrrole, our tentative experiments were carried out in a reactor of 200 ml catalyst area, whilst the systematic investigations were conducted in an iron tube reactor of 2460 ml catalyst area. Results of the latter series are shown by Figs. 1 and 2 [7]. Each experiment was conducted with freshly activated catalyst.

Isolation of reaction products

Crude products formed in these reactions always consisted of two phases. On separating the aqueous phase, the oil phase was dried over potassium carbonate and fractionated by a 40 cm Widmer column and the obtained pyrrole re-distilled from potassium hydroxide. The distilled pyrrole showed the physical constants: b. p. 760:131 °C; n_D^{20} : 1,5035; d_4^{20} : 0,9691.

The authors express their thanks to Ö. KOVÁCS and Gy. ZÖLLNER for their interest in the theme and for their discussions, further to J. BÁTHORI and I. WEISZ for their unselfish assistance, finally to Mrs. K. L. LÁNG and to Mrs. G. B. BOZÓKI for carrying out the microanalyses.

This work has been sponsored by Fine Chemicals Factory Reanal, Budapest.

References

- [1] Yurev, Yu.K.: Zhur. obshchei Khim. **68**, 972 (1936).
- [2] Yurev, Yu.K., P. M. Rakitin: Chem. Ber. **69**, 2492 (1936).
- [3] Ger. P. 706.095 (1941).
- [4] Wilson, Ch. L.: J. Chem. Soc. **1945**, 63.
- [5] Bishop—Deuton: US.P. 2,478.452 (1949).
- [6] Bordner, C. A.: US.P. 2,600.289 (1952).
- [7] Mészáros L., M. Bartók: Acta Phys. et Chem. Szeged **4**, (1958).

INVESTIGATION OF DAMPING CAPILLARY WAVES IN FLUIDS OF DIFFERENT CHEMICAL COMPOSITION

By L. MÉSZÁROS

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received October 3, 1958)

A new method was evolved for the photographic registration of time/amplitude diagrams of capillary waves which form when a needle is brought into contact with the surface of a fluid. The diagrams were found to be reproducible and characteristic of the composition of the fluid examined.

A great number of methods are known for the determination of surface tension by statical or dynamical way. In the case of one of the dynamical methods, capillary waves are produced on the surface of the fluid, with the use of vibrations of constant frequency and amplitude. By the known methods, conclusions can be drawn with respect to *e. g.* the concentration of solutions [1], the degree of contamination in glass [2], the effect of temperature, viscosity and specific gravity of various homologues [3] and other physical and chemical parameters of importance.

In the present paper a dynamical method of investigation is described which makes possible the quick and well reproducible photographic registration of capillary waves. The method appears to be suitable for the examination of certain physical and chemical properties of fluids.

Light emitted by a light source (16) located on a stand (9) is converted into parallel rays by the system of lenses (15) and is directed through two diaphragms (13, 14) vertically upwards as a thin parallel beam. Shield (12) protects the slit (7) against diffuse light. The beam of light passes cuvette (11) filled with fluid, standing on a small adjustable table with a central hole. The light arrives then into the centre of a slit (7) located in a plane perpendicular to the plane of the figure. A photosensible paper ribbon (6) moves before this slit. Mirror (23) and needle (25) adjustable by a thread are placed in a plane perpendicular to that of the figure, at a distance of 30 and 1 millimeter, respectively, from the beam of light. The ribbon is wound off from a drum (1) through two rollers (2, 3) which secure its close contact with the slit [7]. The paper ribbon passes then a spindle with fixed axis which can be moved at variable speeds (5) and a cylinder (4) which can tightly be pressed to the spindle, reaching finally an empty area (8). An adequately quick start is made possible by a fly-wheel. Another support (17) holds a needle adjustable by a thread (25) fixed to a lamellar

spring the height of which can be varied with the use of a binding ring (24). Light of a light source (18) is converted by the lense system (19) with the use of two diaphragms (20) into a thin horizontal parallel light beam which, on passing a perforated disk (22) rotated by the synchronous motor (21), is reflected by mirror (23) in a vertical direction just into slit (7). In the present experiments photosensitive paper of 50 mm width was used, the inner diameter of the cuvette being 8 cm, the thickness of the fluid in the cuvette ranging 20 mm. The number of holes inserted in the perforated disk rotated by the synchronous motor made possible the registration of time signals of 0,01 sec.

The vertical light beam describes at the start of registration a horizontal line in the centre of the photosensitive paper ribbon. When the needle gets into contact with the surface of fluid, by cautiously winding thread (25), damped capillary waves arise around the needle, and the time/amplitude curve of the formed waves can be registered by photographic way.

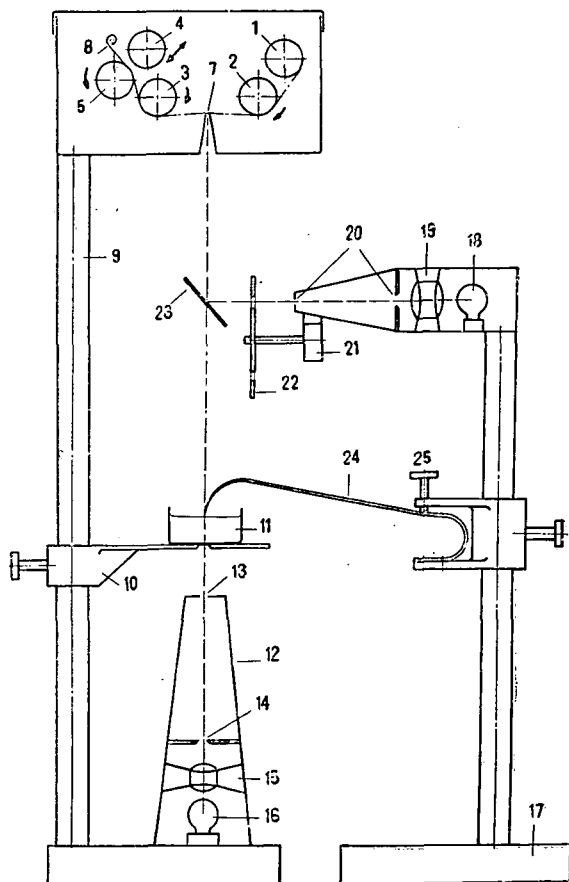
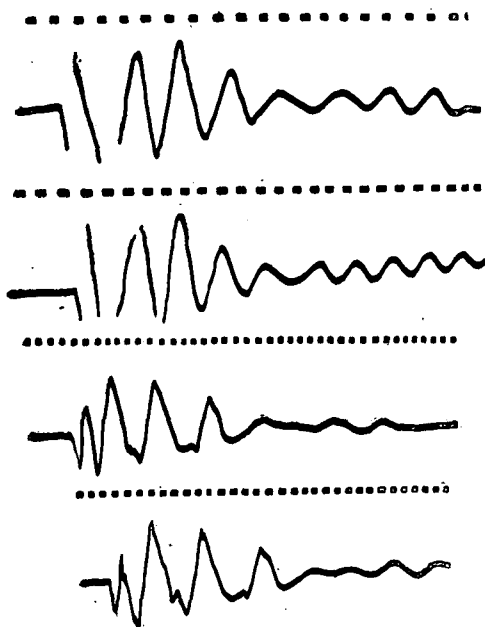
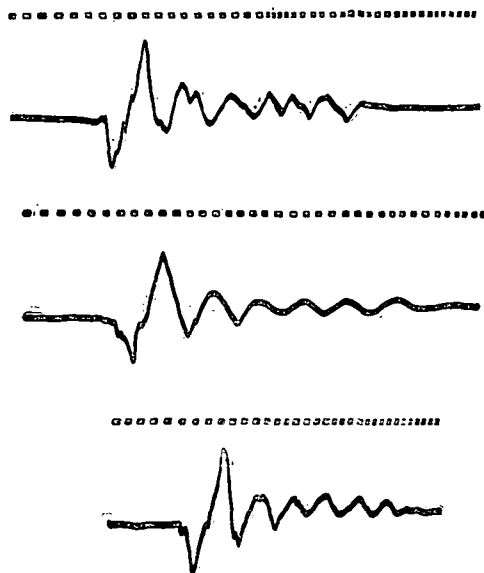
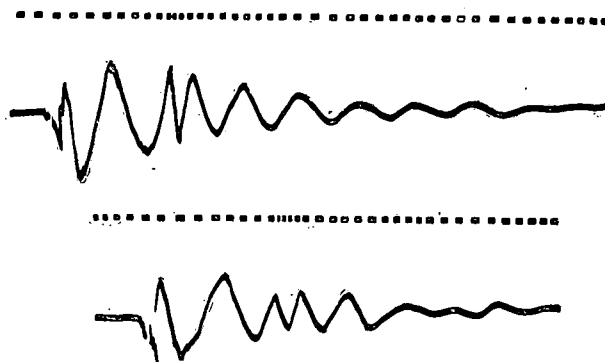


Fig. 1

*Fig. 2a**Fig. 2b**Fig. 2c*

The quality of photographs can be improved by adequately increasing the intensity of light, the velocity of the ribbon, the distance between the cuvette and the slit, the number of holes on the perforated disk and the sensitivity of the photosensitive ribbon, further by decreasing the cross section of light beam and the width of slit. Opaque and semi-transparent fluids can also be examined by the same apparatus, with the difference that the light arrives to the slit after being reflected by the surface of fluid. According to our experience, it is practical to apply fluids of a layer thickness of at least

20 mm. The obtained curves proved to be reproducible under identical physical and chemical conditions, and to be characteristic of the fluids examined. Some typical diagrams are shown by Fig. 2. Time signals of 0,01 sec indicate that damping takes place, in general, in 0,2 seconds. Similar diagrams were prepared with mixtures of water-acetone, water-ethanol, water-sulphuric acid, water-glycerol, acetone-ethanol, acetone-glycerol, water-sucrose and water-soap, varying the composition of the mixtures by 10% steps. It was found that the curves are well reproducible and are characteristic of the composition of the substance, provided other parameters are not varied.

It is not advisable to choose cuvettes with diameters below 8 cm, since waves reflected by the vertical walls may interfere with the investigation. The described apparatus lends itself to the examination of the superficial spreading of capillary waves as well. In this case two light beams *e.g.* 20 mm far from each other should be applied. The needle described above is placed beneath one of the light beams, the surface of fluid touched by the needle, and the arrival of the vibration after some hundredth of a second observed by the appearance of waves in the other light beam. The velocity of spreading can be calculated from the length of time elapsed until both lines became vibrating, and from the distance of the two light beams.

The reproducibility of the time/amplitude diagrams of the capillary waves produced by touching the surface of the fluid with a needle and the specificity of this phenomenon makes possible to consider this diagram as a characteristic physical feature of the fluid examined.

References

- [1] Adam, N. K., H. L. Shute: *Trans. Faraday Soc.* **34**, 758 (1938).
- [2] Smit, W. O., M. D. Crane: *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 1345 (1930).
- [3] Hunton, K. W., O. Maass: *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 153 (1929).

INDEX

<i>I. K. Csada</i> : On Structure of Magnetic Field of the Sun	77
<i>A. Budó—I. Ketskeméty</i> : Bemerkungen zur Frage der Fluoreszenzpolarisation	86
<i>L. Gáti—L. Szalay</i> : Zur Frage der experimentellen Untersuchung der Rotationsdepolarisation der Fluoreszenz von Lösungen	90
<i>L. Gáti—I. Ketskeméty—N. Marek—L. Szalay</i> : A Note on the Luminescence Analysis of Bitumens	94
<i>G. Bános—L. Gombay—I. Hevesi</i> : Herstellung von gepreßten Photoelementen aus CdSe-Pulver	97
<i>E. Horváth—E. Tombácz</i> : Bemerkungen über die Änderungen der Lichtabsorption einiger Chinone	103
<i>I. Cseh—J. Balog—L. Kiss—I. Paulik</i> : Über den Einfluß der Temperatur auf die Auflösung des Zinks in verdünnten Säurelösungen	107
<i>J. Hires—L. Sáska</i> : Die Reaktionsgeschwindigkeit einiger Schiff-Basen mit Jodmethyl	116
<i>J. Hires</i> : Hydrogen Bonding Effect on the Absorption Spectrum of some Schiff-Bases	120
<i>G. Bernáth—Z. Tuba</i> : Resolution of DL-Alanine	125
<i>L. Ötvös—F. Sirokmán—Ö. Gaál</i> : Contribution to the Correlation of Steric Structure with Dissociation Constants in Organic Compounds. III. Carboxylic Acids	131
<i>B. Matkovics—L. Ferenczi—Gy. Selmeczi</i> : Synthesis of some N-Substituted Maleic Imides	134
<i>L. Mészáros—S. Földeák</i> : Utilization of Furfural. I. Production of Maleic Anhydride by Vapour-Phase Oxidation	144
<i>L. Mészáros—M. Bartók</i> : Utilization of Furfural. II. Preparation of Pyrrolydine from Tetrahydrofurane in the Vapour Phase	153
<i>L. Mészáros—M. Bartók</i> : Utilization of Furfural. III. Preparation of Pyrrole from Furane in the Vapour Phase	161
<i>L. Mészáros</i> : Investigation of Damping Capillary Waves in Fluids of Different Chemical Composition	165



TOMI PRIORES:

Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1928—29.
" " " " "	Tom. II,	Fasc. 1—2,	1932.
" " " " "	Tom. III,	Fasc. 1—3,	1934.
" " " " "	Tom. IV,	Fasc. 1—3,	1934.
" " " " "	Tom. V,	Fasc. 1—3,	1937.
" " " " "	Tom. VI,	Fasc. 1—3,	1938.
" " " " "	Tom. VII,	Fasc. 1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1942.
" " " " "	Tom. II,	Fasc. 1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series,	Tom. I,	Fasc. 1—4,	1955.
" " " " " "	Tom. II,	Fasc. 1—4,	1956.
" " " " " "	Tom. III,	Fasc. 1—4,	1957.
" " " " " "	Tom. IV,	Fasc. 1—2,	1958.

A kiadásért felelős: Budó Ágoston
1958

A kézirat nyomdába érkezett: 1958. szeptember. Megjelenés: 1958. december

Példányszám: 500

Ábrák száma: 52

Terjedelem: 8,4 (A/5) iv

Készült kézi szedéssel, ives magasnyomással, az MNOSZ 5601—54 és az MNOSZ 5602—50 Á szabványok szerint

Szegedi Nyomda Vállalat 58—4145

F. v.: Vincze György

